

1918.

No. 18.

UNIVERSAL LIBRARY
JAN 20 1918

UNIVERSITY OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 57. Heft 2.

DER GANZEN REIHE 362. BANDES 2. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Hefen (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.
Ausgegeben am 15. Oktober 1918.*



Inhalt.

	Seite
1. Sophie Rotszajn. Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde	81
2. Fritz Reiche und Adolf Smekal. Zur Theorie der Röntgenspektren	124
3. F. v. Hauer. Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht	145

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Plecherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

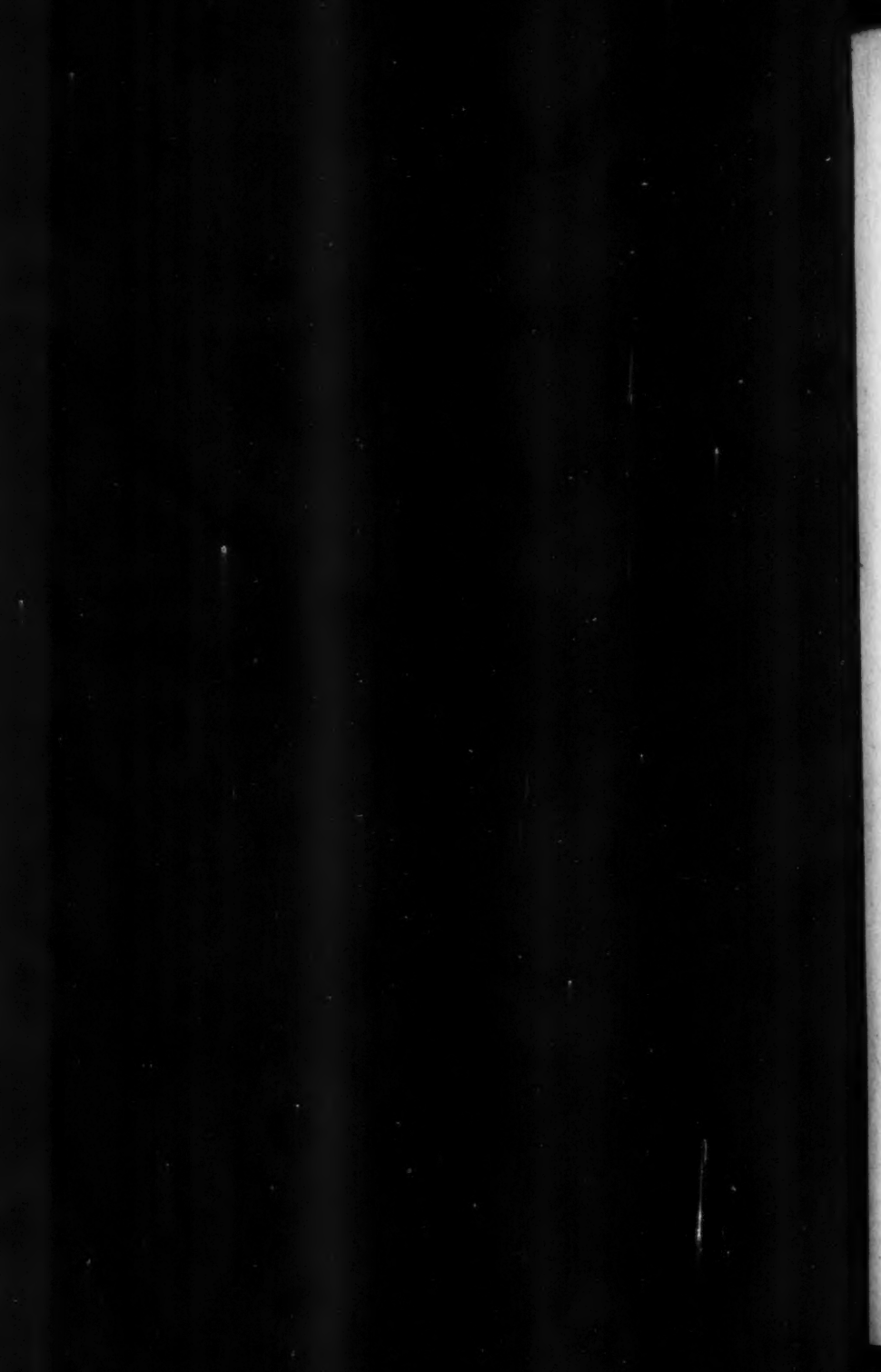
Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 57.

1. Die Anwendung der Planckschen Erweiterung der Quantenhypothese auf rotierende Gebilde mit zwei Freiheitsgraden in einem Richtungsfelde¹⁾; von Sophie Rotszajn.

§ 1. Nachdem die Quantentheorie von Planck selbst und nach ihm von Sommerfeld, Schwarzschild und Epstein auf Gebilde mit mehreren Freiheitsgraden erweitert wurde, ist es von prinzipiellem Interesse, verschiedene Probleme, die vorher notgedrungen für Gebilde mit einem Freiheitsgrad gelöst worden sind, auf dieser erweiterten Grundlage zu behandeln.

Zu jenen Problemen gehören: erstens die direkte Berechnung der rotatorisch-spezifischen Wärme für Gebilde mit zwei Freiheitsgraden und dann das mit diesem in Zusammenhang stehende Problem des rotierenden Gebildes in einem Richtungsfelde, wie z. B. die Berechnung der Suszeptibilität der paramagnetischen Körper.

Das erste Problem ist von Planck²⁾ und Epstein³⁾ be-

1) Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. S. Ratnowsky ausgeführt. Sie entstand ohne jede Kenntnis der Abhandlung des Hrn. Dr. F. Reiche (Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1917), was daraus hervorgeht, daß diese Arbeit schon am 8. Juli 1917 der hohen philosophischen Fakultät, Sektion II, der Universität Zürich als Inauguraldissertation eingereicht wurde. Eine vorläufige Mitteilung wurde auch auf der am 5. Mai 1917 in Biel stattgefundenen Versammlung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft (vgl. Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève, 122. année, 4. période) gemacht. Äußere Umstände haben indes die Veröffentlichung dieser Untersuchung bis heute verhindert.

Zürich, 25. Mai 1918.

2) Verh. d. D. Physik. Ges. 12. p. 416. 1915. — Diese Arbeit bezeichnen wir mit Planck I. Die beiden anderen uns hier interessierenden Arbeiten von Planck: Verh. d. D. Physik. Ges. 24. p. 438. 1915 und Ann. d. Phys. 50. p. 385. 1916 zitieren wir mit Planck II bzw. mit Planck III.

3) Verh. d. D. Physik. Ges. 22/23. p. 398. 1916.

handelt worden. Planck führt seine Berechnung für eine frei rotierende Gerade durch, unter der Voraussetzung, daß die beiden Freiheitsgrade kohärent¹⁾ sind, und gelangt zu einer Formel, die für hohe Temperaturen den Äquipartitionswert liefert, für tiefe Temperaturen aber den Wert

$$C_{2R} = N 12 k \sigma^2 e^{-2\sigma}.$$

Dieser Ausdruck weicht von dem verdoppelten Werte der rotatorisch-spezifischen Wärme für Gebilde mit einem Freiheitsgrade, wie sie vorher von Holm²⁾ bestimmt wurde, durch einen Zahlenkoeffizienten (12 statt 8) ab. Epstein kommt aber durch Anwendung eines von ihm und Schwarzschild ausgebildeten Verfahrens zu einer Formel, die, obschon er für zwei Freiheitsgrade rechnet, für hohe Temperaturen nur die Hälfte des Äquipartitionswertes liefert; für tiefe Temperaturen erhält er für

$$C_{2R} = N 9 k \sigma^2 e^{-3\sigma}.$$

Das Verfahren, das eine gewisse formale Ähnlichkeit mit dem Planckschen für den Fall der inkohärenten Freiheitsgrade hat, scheint in diesem Punkte mit irgendeinem Versehen behaftet zu sein.

Das zweite oben zitierte Problem ist auf quantentheoretischem Wege von J. v. Weyssenhoff³⁾ für den Fall rotierender Gebilde mit einem Freiheitsgrad eingehend behandelt worden.

§ 2. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das zweite allgemeinere Problem auf der Grundlage der erweiterten Quantenmethode zu lösen. Zu diesem Zwecke mußte in erster Linie ein Problem erfaßt werden, welches an sich für die Quantentheorie von Interesse ist. Dies ist das Problem der Struktur des Phasenraumes bei dem von uns gewählten Modell. Es mußte übrigens auch die Frage entschieden werden, ob die Freiheitsgrade als kohärent oder inkohärent zu betrachten sind. Die Zerteilung des Phasenraumes bei zwei inkohärenten Freiheitsgraden ist von Planck für zwei voneinander prin-

1) l. c. Planck III, p. 393: „Da die Richtung usw. . .“

2) E. A. Holm, Ann. d. Phys. 42, p. 1311. 1913.

3) J. v. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. 51, p. 285. 1916.

ziell nicht verschiedene Modelle (den quasi-elastischen und den Coulombschen Oszillator) bestimmt worden, so daß es wünschenswert erscheint, die Anwendbarkeit der Planckschen Grundidee¹⁾, wie sie namentlich in der Arbeit über „Die physikalische Struktur des Phasenraumes“ dargestellt worden ist, auf immer weitere, von einander wesentlich verschiedene, Gebilde zu prüfen.

Zunächst wollen wir hier die Resultate der Anwendung des Planckschen Verfahrens auf den in einem homogenen Magnetfelde um einen festen Punkt rotierenden Dipol „ein sphärisches Pendel“ für kohärente Freiheitsgrade angeben. Obgleich diese Annahme bei Einführung des Feldes, der Planckschen Auffassung nach, nicht begründet sein soll, schien es uns trotzdem nicht ohne Interesse, diesen Versuch durchzuführen.

Die Resultate, um die es sich hier handelt, beziehen sich auf die rotatorisch-spezifische Wärme einerseits und auf die Suszeptibilität paramagnetischer Körper anderseits. Was die Frage der rotatorisch-spezifischen Wärme anbelangt, erhalten wir, wie es von vornherein zu erwarten war, bei Vernachlässigung des Feldes den Planckschen Wert.

Bei der Berechnung der Suszeptibilität bekommen wir eine Formel, die, obschon sie für hohe Temperaturen das Curie-Langevinsche Gesetz liefert, für tiefe Temperaturen erfahrungswidrig, und sogar im Gegensatze zur genauen Langevinschen Formel

$$\chi = \frac{Nm}{H} \left(\coth \frac{mH}{kT} - \frac{kT}{mH} \right),$$

den Wert ∞ und für alle anderen Temperaturen der statistischen Mechanik gegenüber einen zu großen Wert ergibt. Es ist bemerkenswert, daß die erhaltene Formel ausschließlich vom Oten Elementargebiete herrührt.

Es erweist sich somit das Verfahren mit kohärenten Freiheitsgraden als eine ungenügende Zerteilung des Phasenraumes, und es wird damit entschieden, daß für das betreffende Modell die Freiheitsgrade als inkohärent aufzufassen sind.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit ist also das Plancksche Verfahren bei Inkohärenz der beiden Freiheitsgrade an-

1) l. c. Planck III.

zuwenden. Es ist nun im voraus ersichtlich, daß man dann durch vorherige Einführung des Feldes, infolge der wesentlich verschiedenen Behandlungsweise, nicht nur für die Suszeptibilität, sondern auch für die rotatorisch-spezifische Wärme Resultate erhält, die von denjenigen, welche für das Modell mit kohärenten Freiheitsgraden sich ergeben, abweichend sind.

Als erstes wird hier eine Zerteilung des Phasenraumes vorgenommen, deren Zweckmäßigkeit durch die erlangten Ergebnisse bestätigt wird. (Die Elementargebiete werden durch Zeichnungen in den Figg. 2, 3 und 4 veranschaulicht.)

Für die rotatorisch-spezifische Wärme erhalten wir nämlich eine Formel, die sowohl von der Planckschen wie der Epsteinschen verschieden ist. Sie enthält eine Doppelreihe, die als eine natürliche Verallgemeinerung der Ehrenfestschen Formel erscheint und sich übrigens als eine einfache Reihe schreiben läßt. In dieser letzten Gestalt zeigt sie wesentlich denselben Bau, wie die Plancksche Formel. Sie liefert aber für tiefe Temperaturen nicht den Planckschen, sondern den verdoppelten Epsteinschen Wert, abgesehen von der Zusammensetzung der Konstanten σT . Entsprechend ergibt unsere Formel für hohe Temperaturen, im Gegensatz zu der Epsteinschen, den richtigen Äquipartitionswert für zwei Freiheitsgrade. Die sonstige Übereinstimmung der beiden Ausdrücke für tiefe Temperaturen ist bemerkenswert. Außerdem stimmt unsere Formel bei tiefen Temperaturen bei passender Wahl von σT genau mit der Ehrenfestschen überein, was gegenüber Planck und Holm erfreulich ist, da die Plancksche und Holm-v. Weyssenhoffsche Formel sich überhaupt nicht vereinbaren lassen. Es erweist sich also das Plancksche Verfahren gegenüber dem Schwarzschild-Epsteinschen als eine Methode, die für das hier behandelte Problem Resultate liefert, gegen welche man keine prinzipiellen Einwände machen kann. Die aus den erhaltenen Formeln berechnete Kurve hat einen sehr befriedigenden Verlauf, im Vergleich mit allen bisher auf Grund der Quantenhypothese konsequent ausgerechneten Formeln. Es ist schon gesagt worden, daß unsere Formel dem Bau nach der Planckschen ähnlich ist. Nichtsdestoweniger liefert sie voraussichtlich bessere Werte als die Plancksche. Denn die v. Weyssenhoffsche Kurve zeigt von vornherein das Bestreben, zu hoch

zu steigen, und Planck erhält für tiefe Temperaturen noch einen $3/2$ mal größeren Wert als der verdoppelte Holm-v. Weyssenhoffsche.

Für die Zweckmäßigkeit der gewählten Phasenstruktur spricht auch das Resultat der Berechnung des Rotationsanteiles der Entropie eines zweiatomigen Gases bei hohen Temperaturen. Es ergibt sich nämlich ein Ausdruck, der im wesentlichen mit dem vorerst von Tetrode¹⁾, sodann auf anderem Wege von Planck²⁾ unter Annahme der Kohärenz der beiden Freiheitsgrade und auf Grund der Hypothese der Eigenenergie von Ratnowsky³⁾ abgeleiteten übereinstimmt.

Auch das letzte Ziel, die Berechnung der Suszeptibilität, läßt sich auf Grund der hier gewählten Phasenraumstruktur ebenfalls durchführen. Man muß aber dabei die Lücke im Phasenraume, die durch die Ote g -Fläche begrenzt wird und lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, mit zum 0,0ten Elementargebiete rechnen, da dieser Teil des Phasenraumes beim besagten Probleme eine bevorzugte Rolle spielt (vgl. p. 113). Wir erhalten auf diese Weise eine Formel, die, in einfache Reihe verwandelt, einen ähnlichen Bau wie die v. Weyssenhoffsche hat. Sie entspricht auch sonst allen Erwartungen. Für hohe Temperaturen ergibt unsere Formel das Curie-Langevinsche Gesetz

$$\chi = \frac{Nm^2}{3kT};$$

für andere Temperaturen liefert sie gegenüber diesem Gesetze kleinere Werte, wobei mit sinkender Temperatur χ sich einem von Null verschiedenen Grenzwerte nähert.⁴⁾

§ 3. Das Modell ist also ein um einen festen Punkt drehbarer Dipol, dessen Lage durch sphärische Koordinaten $0 \leq \varphi < 2\pi$, $0 \leq \theta \leq \pi$ bestimmt ist. Ein äußeres Feld von der Intensität H wirkt in der Richtung der Polachse. Unter diesen Bedingungen ist der Ausdruck für die Energie

1) H. Tetrode, Proc. Amsterdam 17. p. 1167. 1916.

2) Planck I, p. 419.

3) Mitt. d. Physik. Ges. Zürich. Nr. 18. 1916. Zum Andenken an Prof. Dr. Alfr. Kleiner.

4) Der positive Kern der Formel rührt aber hier nicht ausschließlich vom 0,0ten Elementargebiete her. Im Falle eines Freiheitsgrades ist nur der vom 0ten Elementargebiete herrührende Beitrag positiv.

$$(1) \quad u = \frac{\eta^2}{2J} + \frac{\psi^2}{2J \sin^2 \vartheta} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2};$$

dabei sind:

$$(2) \quad \psi = J \sin^2 \vartheta \dot{\varphi}, \quad \eta = J \dot{\vartheta},$$

die zu den allgemeinen Koordinaten φ , ϑ gehörenden allgemeinen Impulse. J ist das Trägheitsmoment.

$$(3) \quad A^2 = 2 m H,$$

wo m das elementare Moment bezeichnet.

Welche Flächen sollen vom Standpunkte der Planckschen Theorie als Begrenzungsflächen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit gewählt werden und geben die Flächen konstanter Energie in diesem Falle eine günstige Zerteilung des Phasenraumes? Planck¹⁾ sagt: „Diese Voraussetzung ist bei einem einzigen Freiheitsgrade stets erfüllt; bei mehreren Freiheitsgraden aber nur in besonderen Fällen, wie in der ersten Mitteilung²⁾ in dem dort § 7 behandelten Falle einer um einen festen Punkt frei drehbaren starren Geraden, da hier die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nur von der Größe der Drehungsgeschwindigkeit, also von der Energie, nicht aber von der Richtung der Drehungsachse abhängen kann. Nehmen wir aber z. B. einen in einer bestimmten Ebene um eine feste Gleichgewichtslage schwingenden Massenpunkt, der ebenfalls zwei Freiheitsgrade besitzt, so hängt nach der Quantenhypothese, im Gegensatze zur klassischen Theorie, die Wahrscheinlichkeit irgendeines Zustandes nicht allein von der Energie ab, sondern auch von der Form der Bahnkurve, und zur Feststellung der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit ist die Schar der Flächen konstanter Energie nicht mehr geeignet.“

Daraus dürfte schon der Schluß gezogen werden, daß in unserem Falle, wo das äußere Feld den Bewegungen des Dipols eine Tendenz aufzwingt, die Flächen konstanter Energie nicht zu den Begrenzungsflächen der Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit gehören können. Trotzdem wollen wir, wie früher erwähnt, zunächst versuchen, die Niveauflächen der Energie als Begrenzungsflächen zu wählen und somit die beiden Freiheitsgrade als kohärent anzunehmen. Es wird

1) l. c. Planck II.

2) l. c. Planck I.

durch folgende Rechnung, die in kurzer Zusammenfassung mitgeteilt wird, endgültig entschieden, daß diese Annahme keineswegs zulässig ist.

§ 4. Da die Koordinate φ im Ausdruck für die Energie nicht vorkommt, bedienen wir uns bei der Darstellung des dreidimensionalen ϑ, η, ψ -Raumes. Es müssen hier sowohl positive wie negative Werte von ψ berücksichtigt werden, dagegen bei inkohärenten Freiheitsgraden nur $\psi > 0$. Die Flächen konstanter Energie schneiden die ϑ, η -Ebene längs der Kurven, die in der Arbeit von v. Weyssenhoff die Fig. 2 zeigt; dabei muß aber nur die Hälfte der Figur zwischen 0 und π in Betracht gezogen werden. Die Flächen bilden eine Wölbung über und unter dieser Ebene und streben an keiner Stelle ins Unendliche, im Gegensatz zu dem Verhalten der Flächen bei inkohärenten Freiheitsgraden, was an der entsprechenden Stelle § 12 erläutert wird. Die aus der Ebene $\psi = \text{konstant} \neq 0$ ausgeschnittenen Kurven schneiden die Parallelen zur ϑ -Achse nach 0 und vor π , erreichen also die beiden Parallelen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$ nicht. Die Elementargebiete werden durch die Flächen $u = u_1, u = u_2, \dots$ begrenzt, das 0te Elementargebiet durch $u = u_1$. Zur Charakteristik der ganzen Rechnung ist folgendes zu sagen: eine Integration mehr bewirkt es, daß die elliptischen Integrale ausgeschaltet werden, indem man mit elementaren Integralen auskommt und im Laufe der Rechnung keiner Vernachlässigung bedarf.

Die Kurve

$$(4) \quad \frac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = A^2$$

trennt zwei Gebiete der (ϑ, η) -Ebene. Für die Flächen, die wie (ϑ, η) -Ebene außerhalb der Kurve (4) schneiden, muß die Integration bei der Berechnung des von ihnen begrenzten Volumens zwischen 0 und π , bei den innerhalb (4) schneidenden zwischen

$$0 \text{ und } 2 \arcsin \sqrt{\frac{u}{A^2}}$$

ausgeführt werden. Der Kurve (4) selbst entspricht eine Fläche, die das Volumen

$$2\pi \int_{u \leq A^2} \int \int d\vartheta d\psi d\eta = 4\pi^2 J A^2$$

einschließt.

Wollen wir das Feld so schwach annehmen, daß die Integration schon an der Grenze des 0ten Elementargebietes zwischen 0 und π ausgeführt werden darf, so muß das Volumen $4\pi^2 J A^2 = 8\pi^2 J m H$ kleiner sein als das Volumen h^2 des 0ten Elementargebietes. Das liefert die Beziehung

$$H < \frac{h^2}{8\pi^2 J m}$$

oder

$$(5) \quad H < 10^6,$$

im wesentlichen dieselbe Einschränkung, die auch v. Weyssenhoff erhält. Wir bemerken, daß diese Beziehung bei der hier durchwegs benutzten Bezeichnung

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}$$

sich auch so schreiben läßt

$$(6) \quad \frac{m H}{\sigma k T} \ll 1.$$

Das durch eine beliebige Fläche u begrenzte Volumen ist

$$G(u) = 2\pi \int \int d\vartheta d\psi d\eta, \\ \left\{ \frac{\eta^2}{2J} + \frac{\psi^2}{2J \sin^2 \vartheta} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \leq u \right\},$$

woraus unter Beachtung der Integrationsgrenzen für ϑ (0 bis π , für $u \geq A^2$, und 0 bis $2 \arcsin \sqrt{\frac{u}{A^2}}$ für $u < A^2$)

$$(7) \quad \begin{cases} G(u) = \begin{cases} 8\pi^2 J (u - mH) & u \geq A^2 \\ \frac{2\pi^2 J}{mH} u^2 & u < A^2 \end{cases} \\ dG = \begin{cases} 8\pi^2 J du & u \geq A^2 \\ \frac{4\pi^2 J}{mH} u du & u < A^2 \end{cases} \end{cases}$$

Nach dem Quantenansatz muß

$$G(u_n) = 8\pi^2 J (u_n - mH) = n^2 h^2$$

sein, woraus folgt

$$(8) \quad u_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 J} + mH (n \neq 0), \quad u_0 = 0.$$

Unter Benützung der Formeln (7) und (8) haben wir für die mittlere Energie eines Elementargebietes

$$n \neq 0: \bar{u}_n = \frac{\int_{u_n}^{u_{n+1}} u \, dG}{(2n+1)h^2} = 8\pi^2 J \frac{\int_{u_n}^{u_{n+1}} u \, du}{(2n+1)h^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} (n^2 + n + \frac{1}{2}) + mH$$

$$\bar{u}_0 = \frac{\int_0^{u_1} u \, dG}{h^2} = \frac{1}{h^2} \left\{ \frac{4\pi^2 J}{mH} \int_0^{A^2} u^2 \, du + 8\pi^2 J \int_{A^2}^{u_1} u \, du \right\}$$

$$= \frac{4\pi^2 J}{h^2} (u_1^2 - \frac{1}{3} m^2 H^2).$$

Wir haben also die Formel

$$(9) \quad \begin{cases} n \neq 0: \bar{u}_n = \sigma k T (n^2 + n + \frac{1}{2}) + mH, \\ \bar{u}_0 = \frac{1}{2} \sigma k T + mH - \frac{m^2 H^2}{6 \sigma k T}, \\ \text{mit } \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}. \end{cases}$$

Durch Einsetzen in die allgemeinen Formeln erhält man für die thermodynamische Funktion

$$\psi = k N \left\{ -\frac{mH}{kT} - \frac{1}{2} \sigma + \ln \left[e^{\frac{1}{6} \sigma \left(\frac{mH}{kT} \right)^2} + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma(n^2+n)} \right] \right\}.$$

Berechnet man daraus die rotatorisch-spezifische Wärme und berücksichtigt man für tiefe Temperaturen die ersten Glieder, so erhält man

$$C_{2R} = N 12 k \sigma^2 e^{-2\sigma - \frac{1}{6} \sigma \left(\frac{mH}{\sigma k T} \right)^2} \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{mH}{\sigma k T} \right)^2 + 144 \left(\frac{mH}{\sigma k T} \right)^4 \right],$$

und da nach (6)

$$\frac{mH}{\sigma k T}$$

klein ist, so reduziert sich die Formel auf $C_{2R} = N 12 k \sigma^2 e^{-2\sigma}$, übereinstimmend mit Planck.

§ 5. Wir gehen zur Berechnung des $\overline{\cos \theta}$ über. Man darf wohl sagen, daß die Quantentheorie die klassische statistische Mechanik auch insofern ersetzen und korrigieren kann, indem sie eine allgemeine Vorschrift für die Berechnung be-

liebiger Mittelwerte liefert. Es werden innerhalb eines Elementargebietes einfach Integralmittelwerte genommen, diese mit den zugehörigen Verteilungszahlen multipliziert und die Summe über alle Elementargebiete erstreckt. Diese Vorschrift liefert für den Mittelwert der potentiellen Energie in irgendeinem Elementargebiete

$$(10) \quad \begin{cases} n \neq 0: P_n = 2\pi \frac{P_{u_{(n+1)}} - P(u_n)}{(2n+1)h^2}, \\ P_0 = \frac{2\pi}{h^2} P(u_1), \end{cases}$$

wo

$$P(u) = \int_0^u \int A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} d\vartheta d\psi d\eta = 2\pi J A^2 (u - \frac{2}{3} A^2).$$

Auf Grund von (10) erhalten wir also für

$$(11) \quad \begin{cases} n \neq 0: \overline{P_n} = 4\pi^2 J A^2 \frac{u_{n+1} - u_n}{(2n+1)h^2} = \frac{A^2}{2} = mH, \\ \overline{P_0} = \frac{4\pi^2 J A^2}{h^2} (u_1 - \frac{2}{3} A^2) = mH - \frac{m^2 H^2}{3\sigma k T}. \end{cases}$$

Durch Einsetzen von (11) in die Formel

$$\overline{\cos \vartheta_n} = 1 - \frac{2}{A^2} \cdot \overline{P_n}$$

kommen wir zum folgenden Resultat:

$$(12) \quad \begin{cases} n \neq 0: \overline{\cos \vartheta_n} = 0, \\ \overline{\cos \vartheta_0} = \frac{mH}{3\sigma k T}, \end{cases}$$

und somit

$$\overline{\cos \vartheta} = \sum_{n=0}^{\infty} \overline{\cos \vartheta_n} w_n = \overline{\cos \vartheta_0} \cdot w_0.$$

Die Verteilungszahl w_0 nach der Formel

$$w_n = \frac{p_n e^{-\frac{u_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} p_n e^{-\frac{u_n}{kT}}} \quad \text{mit} \quad p_n = 2n+1$$

aus (8) berechnet, hat man endgültig

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{m H}{3 \sigma k T} \frac{e^{\frac{1}{6} \sigma \left(\frac{m H}{\sigma k T} \right)^2}}{\sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma (n^2 + n)}}$$

und für die Suszeptibilität

$$(13) \quad \chi = \frac{Nm}{H} \overline{\cos \vartheta} = \frac{Nm^2}{3 k T} \frac{e^{\frac{1}{6} \sigma \left(\frac{m H}{\sigma k T} \right)^2}}{\sigma \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma (n^2 + n)}}$$

Für hohe Temperaturen (T groß und $\sigma \ll 1$) wird der Zähler des zweiten Bruches, da er im Exponenten $1/T$ enthält, zu 1. Der Nenner liefert

$$\sigma \int_0^{\infty} (2n+1) e^{-\sigma (n^2 + n)} dn = \sigma \frac{1}{\sigma} = 1,$$

so daß wir für

$$\chi = \frac{Nm^2}{3 k T},$$

also das Curie-Langevinsche Gesetz, erhalten.

Für tiefe Temperaturen (T klein und $\sigma \gg 1$) dagegen wird der Zähler des zweiten Bruches maßgebend und wird ∞ , was in keiner Übereinstimmung mit der Erfahrung und, wie in § 2 erwähnt, der nicht abgekürzten Langevinschen Formel steht. Die Formel (13) zeigt aber sogar für alle Temperaturen im Vergleiche zur statistischen Mechanik einen zu großen Wert.

Solange also bei zwei Freiheitsgraden der Phasenraum nicht durch andere Flächen als Flächen konstanter Energie zerteilt wird, erhalten wir keine sachgemäße Struktur des Phasenraumes; wir müssen somit die beiden Freiheitsgrade als inkohärent betrachten.

§ 6. Wir knüpfen an unsere Energieformel (1) und (2) p. 86 an. Die Phasenbahnen unseres sphärischen Pendels sind dann durch die Hamiltonschen Gleichungen gegeben

$$(14) \quad d\varphi : d\vartheta : d\psi : d\eta = \frac{\psi}{J \sin^2 \vartheta} : \frac{\eta}{J} : 0 : \frac{\psi^2 \cos \vartheta}{J \sin^2 \vartheta} - \frac{A^2}{2} \sin \vartheta.$$

Die in Betracht kommenden Konstanten dieser Differentialgleichungen sind die Energie u und die Projektion $v = \psi$ des Rotationsmomentes auf die Polachse. Dabei beschränken

wir uns nach Planck¹⁾ nur auf die Hälfte des Phasenraumes, für welche $v = \psi > 0$ ist. Es müssen nun die Anfangsflächen bestimmt werden, an die dann die weiteren Begrenzungsflächen angeschlossen werden. Für die Bestimmung dieser Anfangsflächen ist in den ersten Mitteilungen²⁾ von Planck der Standpunkt maßgebend, daß die von vornherein bestehenden Grenzen des Phasenraumes mit zu den Begrenzungsflächen gehören sollen. Formal kommt diese Bestimmung darauf hinaus, die Realitätsgrenze gewisser Wurzeln zu bestimmen oder die Diskriminante einer Gleichung gleich Null zu setzen. Man kann übrigens, wie es Planck später selbst getan hat, diese Ausführung durch Bestimmung gewisser Maxima und Minima ersetzen. Auf einer wenigstens äußerlich prinzipiell anderen Grundlage ist die Ermittlung der Anfangsflächen in den Annalen aufgebaut. Unter allen Bewegungen, die einem gegebenen Modell zugänglich sind, sind hier im voraus gewisse ausgezeichnete zu wählen und die analytische Fassung der Bedingung für die Ausführungsmöglichkeit dieser Bewegungen als Gleichungen der besagten Anfangsflächen zu nehmen. In dieser Formulierung scheint eine gewisse Willkür zu liegen; die Art aber, wie Planck die ausgezeichneten Bewegungen beim Oszillator wählt, zeigt, daß diese Wahl möglichst unmittelbar geschehen soll, d. h. es sollen auffallend sich auszeichnende Merkmale ins Auge gefaßt werden.

Die Bahnen, die ein Pol unseres Modelles auf der Kugeloberfläche beschreibt, sind im allgemeinen doppelt gekrümmte Kurven; es gibt jedoch zwei Arten von Bewegungen, deren Bahn in einer Ebene liegt. Das sind Meridianbewegungen (gewöhnliches Pendeln oder Rotation in einem Meridian) und Parallelkreisbewegungen, bei denen kleine Kreise der Kugeloberfläche parallel der Äquatorebene beschrieben werden. Diese Bewegungen nehmen wir als ausgezeichnete an; denn unter allen doppelt gekrümmten Bahnen zeichnen sich vor allem diejenigen aus, denen die Schraubung abgeht.

Die Bedingung für die Meridianbewegungen ist $\varphi = \text{const}$, somit nach (2) $v = \psi = 0$, und wir haben diese Fläche mit der Anfangsfläche $g' = 0$ zu identifizieren:

$$(15) \quad g' = 0 \text{ ist mit } v = 0 \text{ identisch.}$$

1) Planck III, p. 394.

2) Planck II, p. 440.

Die Bedingung für die Ausführungsmöglichkeit der Parallelkreisbewegungen ist $\vartheta = \text{const}$, oder nach (2) $\eta = 0$. Die entsprechende Hamiltonsche Gleichung liefert

$$\frac{\eta}{J} \frac{d\eta}{d\vartheta} = \frac{v^2}{J} \frac{\cos \vartheta}{\sin^3 \vartheta} - \frac{A^2}{2} \sin \vartheta = 0.$$

Berücksichtigt man noch die Energiegleichung für $\eta = 0$, so hat man nach Wegschaffung der Nenner aus den Gleichungen

$$v^2 \cos \vartheta - \frac{A^2 J}{2} \sin^4 \vartheta = 0,$$

$$u \sin^2 \vartheta - \frac{v^2}{2J} - A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \sin^2 \vartheta = 0$$

ϑ zu eliminieren. Wir setzen $x = \cos \vartheta$ und erhalten, wenn wir nach x ordnen

$$(16) \quad \begin{cases} x^4 - 2x^2 - \frac{2v^2}{A^2 J} x + 1 = 0, \\ x^3 + \left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x^2 - x - \left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) + \frac{v^2}{A^2 J} = 0, \end{cases}$$

aus welchen Gleichungen x eliminiert werden soll. Man könnte schon auf (16) die klassischen Eliminationsmethoden anwenden; die Rechnung würde aber sehr mühsam werden. Man kann den Weg erheblich abkürzen. Addiert man nämlich die mit $2x$ multiplizierte zweite Gleichung von (16) zu der ersten, so erhält man die Gleichung

$$3x^4 + 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x^3 - 4x^2 - 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x + 1 = 0,$$

die offenbar ± 1 als Wurzeln hat und somit nach Wegschaffung $x^2 - 1$ auf

$$3x^2 + 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x - 1 = 0$$

reduziert wird. Da ± 1 keiner der Gleichungen (16) genügt, haben wir schließlich auszudrücken, daß die beiden Gleichungen

$$(17) \quad \begin{cases} x^3 + \left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x^2 - x - \left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) + \frac{v^2}{A^2 J} = 0, \\ 3x^2 + 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)x - 1 = 0. \end{cases} \quad 1)$$

mindestens eine gemeinsame Wurzel haben. Die Resultate schreiben wir in der Sylvesterschen Form

1) Man verlangt offenbar dadurch zugleich, daß die erste Gleichung (17) eine Doppelwurzel hat, was aus der mechanischen Bedeutung dieses Polynoms auch ohne weiteres folgt.

$$\begin{vmatrix}
 1 & \frac{2u}{A^2} - 1 & -1 & -\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) + \frac{v^2}{A^2 J} & 0 \\
 0 & 1 & \frac{2u}{A^2} - 1 & -1 & -\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) + \frac{v^2}{A^2 J} \\
 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) & -1 & 0 \\
 0 & 0 & 3 & 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) & -1
 \end{vmatrix} = 0$$

und nach üblichen Reduktionen

$$\begin{vmatrix}
 \frac{1}{3}\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)^2 + 1 & \frac{4}{3}\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) - \frac{3}{2}\frac{v^2}{A^2 J} \\
 4\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) - \frac{9}{2}\frac{v^2}{A^2 J} & 3\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)^2 - \frac{3v^2}{A^2 J}\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) + 1
 \end{vmatrix} = 0$$

erhält man ausgerechnet

$$(18) \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)^4 - \frac{v^2}{A^2 J}\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)^3 - 2\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right)^2 \\ & + \frac{9v^2}{A^2 J}\left(\frac{2u}{A^2} - 1\right) - \frac{27}{4}\frac{v^4}{A^4 J^2} + 1 = 0. \end{aligned} \right.$$

In allen unseren Rechnungen werden wir nur die erste Potenz von A^2 berücksichtigen; dementsprechend lassen wir in der Gleichung (18) nur die Potenzen $1/A^2$ und $1/A^4$ stehen:

$$\left(\frac{2u}{A^2}\right)^4 - \frac{v^2}{A^2 J}\left(\frac{2u}{A^2}\right)^3 - 4\left(\frac{2u}{A^2}\right)^2 + 3\frac{v^2}{A^2 J}\left(\frac{2u}{A^2}\right) = 0.$$

Sammelt man die Glieder mit v auf eine Seite, so erhält man

$$v^2 = 2Ju \frac{1 - 2\frac{A^2}{u}}{1 - \frac{3}{2}\frac{A^2}{u}},$$

und indem man die Quadratwurzel auszieht und in der Binomialreihe nur die Glieder mit A^2 berücksichtigt,

$$v = \sqrt{2Ju} \left(1 - 2\frac{A^2}{u}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{3}{2}\frac{A^2}{u}\right)^{-1/2} = \sqrt{2Ju} \left(1 - \frac{A^2}{4u}\right).$$

Dies ist also die Fläche der Parallelkreisbewegungen und somit die zweite Anfangsfläche $g = 0$:

$$(19) \quad g = 0 \text{ ist mit } u' = \sqrt{2Ju} \left(1 - \frac{A^2}{4u}\right) - v = 0.$$

identisch.

§ 7. Nachdem die Anfangsflächen bestimmt sind, müssen wir, um die anderen Begrenzungsflächen an diese anzuschließen, auf zweierlei Weise die Bewegungsfreiheit unseres Modells auf einen einzigen Freiheitsgrad herabsetzen.

Setzen wir zunächst $v = \psi = 0$ für die Meridianbewegungen und führen diese Gleichung als feste Bedingung in unsere Bewegungsgleichungen ein, so erhalten wir

$$(20) \quad \begin{cases} u = \frac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \\ u' = \sqrt{2Ju} \left(1 - \frac{A^2}{4u}\right) \quad \text{also} \quad u = \frac{u'^2}{2J} + \frac{A^2}{2}. \end{cases}$$

(Wie immer ist A^4 bei der Auflösung weggelassen.) Für g haben wir die Bestimmungsgleichung

$$dg = \int_u^{u+du} \int d\vartheta d\eta.$$

In dieser Gleichung ersetzen wir die Variable η durch u mit Hilfe der Gleichung

$$\eta^2 = 2J \left(u - A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \right),$$

wobei, da die Transformation in η nicht eineindeutig ist und sowohl positive wie negative Werte von η berücksichtigt werden müssen, das Schlußresultat verdoppelt werden muß. Es ist dann

$$dg = 2 \int \int |D| d\vartheta du$$

mit

$$D = \frac{D(\vartheta, \eta)}{D(\vartheta, u)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \dots & 1 \end{vmatrix} \frac{J}{\eta} = \frac{J}{\eta}$$

und somit

$$(21) \quad dg = 2 \int_u^{u+du} \int_{\vartheta_{\min}}^{\vartheta_{\max}} \frac{J}{|\eta|} d\vartheta du = 2 du \int_{\vartheta_{\min}}^{\vartheta_{\max}} \frac{J}{|\eta|} d\vartheta = \frac{2}{J} u' du'.$$

τ bedeutet die Dauer eines Ausschlages zwischen ϑ_{\min} und ϑ_{\max} während einer Bewegung, die zu einem bestimmten u

1) Wir lassen in der Determinante die Stellen, die auf das Schlußresultat keinen Einfluß haben ... unbesetzt.

gehört. ϑ_{\min} ist immer Null und die tiefste Stelle, die passiert werden muß. Da wir hier die Grenze des 0.0ten Elementargebietes jedenfalls überschritten haben, nehmen wir an, daß $\vartheta_{\max} = \pi$ ist.¹⁾ Aus (2) und (20) folgt

$$u = \frac{J}{2} \left(\frac{d\vartheta}{dt} \right)^2 + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$$

und somit wird

$$\tau = \sqrt{\frac{J}{2u}} \int_0^\pi \frac{d\vartheta}{\sqrt{1 - \frac{A^2}{u} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}} = 2 \sqrt{\frac{J}{2u}} \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1 - \frac{A^2}{u} \sin^2 x}},$$

und indem wir die Entwicklung des elliptischen Integrals

$$\int_0^{\pi/2} \frac{dx}{\sqrt{1 - c^2 \sin^2 x}} = \frac{\pi}{2} (1 + \frac{1}{4} c^2 + \dots)$$

benutzen, erhalten wir für

$$(22) \quad \tau = \pi \sqrt{\frac{J}{2u}} \left(1 + \frac{A^2}{4u} \right).$$

Setzen wir dieses in (21) ein, indem wir überall u aus (20) durch u' ausdrücken und die Binome entwickeln, so folgt

$$dg = 2\pi du' \left(1 - \frac{A^2 J}{2u'^2} \right) \left(1 + \frac{A^2 J}{2u'^2} \right) = 2\pi du',$$

welches integriert liefert

$$(23) \quad g = 2\pi u' = 2\pi \left\{ \sqrt{2Ju} \left(1 - \frac{A^2}{4u} \right) - v \right\},$$

und irgendeine Begrenzungsfläche der Schar g wird dann durch

$$(24) \quad g = nh$$

bestimmt.

Einfacher erledigt sich der andere Übergang auf einen

1) Die Diskussion der Zulässigkeit dieser Annahme verschieben wir auf das Ende (p. 109). Wir zeigen dann, daß sowohl aus den speziellen Bestimmungen dieser Stelle wie auch aus der allgemeinen Betrachtung der Begrenzungsflächen die schon früher abgeleitete Einschränkung (5) für die Feldstärke herauskommt.

Freiheitsgrad. Wir setzen $u' = 0$ für die Parallelkreisbewegungen und erhalten

$$u = \frac{v^2}{2J} + \frac{A^2}{2},$$

$$dg' = \int_u^{u+du} \int_{\varphi} d\varphi d\psi = 2\pi dv,$$

$$(25) \quad g' = 2\pi v$$

und durch

$$(26) \quad g' = n'h$$

werden die Begrenzungsflächen der Schar g' bestimmt. Da wir zwei inkohärente Freiheitsgrade haben, muß nach Planck das Volumendifferential dG als Produkt der Flächendifferentiale dg und dg' sich darstellen lassen. Wir führen in

$$dG = \int_g^{g+dg} \int_{g'}^{g'+dg'} \int d\varphi d\vartheta d\psi d\eta$$

statt ψ und η die Variablen g und g' auf Grund von (23) und (25) ein. Da (23) in η nicht eindeutig ist, muß das Integral verdoppelt werden.

$$dG = 2 \iiint \int \frac{d\varphi d\vartheta dg dg'}{|A|},$$

mit

$$A = \frac{D(\varphi, \vartheta, g, g')}{D(\varphi, \vartheta, \psi, \eta)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 2\pi \frac{\eta}{J} \\ 0 & 0 & 2 & 0 \end{vmatrix} = -4\pi\tau \frac{\eta}{J},$$

da nach (1) und (22)

$$\frac{\partial g}{\partial \eta} = \frac{\partial g}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial \eta} = \frac{\eta}{J} 2\pi \sqrt{\frac{J}{2u}} \left(1 + \frac{A^2}{4u}\right) = 2\pi\tau \frac{\eta}{J} \text{ ist;}$$

somit

$$(27) \quad dG = 2 dg dg' \int \int \frac{d\varphi d\vartheta}{|A|} = \frac{dg dg'}{\tau} \int_{\varphi_{\min}}^{\varphi_{\max}^1} \frac{J}{|\eta|} d\vartheta = dg dg',$$

wie verlangt.

1) Es könnte hier die Frage aufgeworfen werden, daß das Integral auf eine beliebige (räumliche) Bewegung sich bezieht, dagegen τ für ebene Bewegungen im Meridian berechnet worden ist. Da wir aber die

§ 8. Die Berechnung der Zustandsgrößen gestaltet sich einfach. Auf Grund von (23) und (25) haben wir

$$u = \frac{1}{8\pi^2 J} (g + g')^2 + \frac{A^2}{2}, \quad ^1)$$

und da in unserem Falle

$$p_{nm'} = [(n+1) - n][(n'+1) - n'] = 1$$

und dann

$$G_{n,n'} = p_{n,n'} h^2 = h^2$$

ist, so erhalten wir für die mittlere Energie des n, n' ten Elementargebietes

$$\begin{aligned} u_{n,n'} &= \frac{1}{h^2} \int_{nh}^{(n+1)h} \int_{n'h}^{(n'+1)h} u \, dg \, dg' = \frac{1}{h^2} \int_{nh}^{(n+1)h} \int_{n'h}^{(n'+1)h} \left\{ \frac{1}{8\pi^2 J} (g + g')^2 + \frac{A^2}{2} \right\} dg \, dg' \\ &= \sigma k T \left\{ \left(n^2 + n + \frac{1}{3} \right) + 2 \left(n + \frac{1}{2} \right) \left(n' + \frac{1}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(n'^2 + n' + \frac{1}{3} \right) \right\} + \frac{A^2}{2} \quad \text{bei} \quad \sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 J k T}, \end{aligned}$$

wo σ in Übereinstimmung mit Ehrenfest, Holm, Planck und Ratnowsky den Zahlenfaktor 8 enthält.

Da der Ausdruck in der Klammer im wesentlichen ein vollständiges Quadrat ist, erhält man endgültig

$$(28) \quad \overline{u}_{n,n'} = \frac{1}{6} \sigma k T + \sigma k T (n + n' + 1)^2 + m H$$

Beziehung $dG = dg \, dg'$ nur bei Ausrechnung der rotatorisch-spezifischen Wärme gebrauchen werden und bei den Rotationen alle Bahnen eben und keine ausgezeichnet ist, fällt für uns die Frage weg. Die Beziehung gilt übrigens näherungsweise im Falle schwacher Felder, die hier ausschließlich in Frage kommen.

1) Wir bemerken, daß auf Grund dieser Formel die Schnittkurve einer g -Fläche mit einer g' -Fläche eine Kurve konstanter Energie ist. Dagegen verändert sich offenbar (vgl. § 13, p. 113) längs dieser Kurve der Wert von ϑ , was bewirkt, daß bei der Berechnung des $\overline{\cos \vartheta}$ die vorige Methode mit Benutzung der Flächendifferentiale $dg \, dg'$ nicht ohne weiteres anwendbar ist. Was das eventuelle Bedenken betrifft, daß dg innerhalb des 0,0ten Elementargebietes nicht benutzt werden darf, so ist dies für die rotatorisch-spezifische Wärme und die Zustandsgrößen ohne Belang. Dagegen ist dieser Umstand bei der Berechnung von $\overline{\cos \vartheta}$ wesentlich, wo aber die Rechnung nach dem Gesagten ohnehin direkt sein muß.

und daraus für die Verteilungszahlen

$$(29) \quad w_{n,n'} = \frac{e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}.$$

Die thermodynamische Funktion

$$\psi = -\frac{F}{T} = S - \frac{U}{T}$$

wird

$$(30) \quad \psi = Nk \left\{ -\frac{mH}{kT} - \frac{1}{6}\sigma + \ln \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} \right\}$$

und daraus die rotatorisch-spezifische Wärme

$$(I) \quad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \left(\ln \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} \right).$$

Gruppieren wir die Glieder der Doppelreihe diagonalenweise, so erhalten wir (da es für $n+n'+1=m$, m Glieder gibt) die einfachere Formel

$$(II) \quad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \left(\ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \right).$$

§ 9. Diese Formel erinnert an den Ausdruck

$$C_R = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma n^2} \right),$$

den Ehrenfest für die rotatorisch-spezifische Wärme eines Freiheitsgrades berechnete. — Der von Planck aus der freien Geraden berechnete Ausdruck läßt sich folgendermaßen schreiben

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \left\{ \ln \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) e^{-\sigma \left(n + \frac{1}{2} \right)^2} \right\}$$

und zeigt also im wesentlichen denselben Bau wie Formel (II). Führen wir in (II) die Differentiation aus und berücksichtigen hier bei hinreichend tiefen Temperaturen (σ groß) die ersten Glieder, so erhalten wir

$$(31) \quad C_{2R} = N18k\sigma^2 e^{-3\sigma}.$$

Das ist (abgesehen von der Zusammensetzung der Konstanten σT) das Doppelte des Ausdruckes, den Epstein aus der Behandlung des allgemeinen Kreiselpoblemes nach der von ihm und

Schwarzschild ausgebildeten Methode erhält. Dies setzt voraus, daß sich für hohe Temperaturen der richtige Äquipartitionswert zweier Freiheitsgrade Nk ergibt. In der Tat, da man für hohe Temperaturen (σ klein) die Summation durch Integration¹⁾ ersetzen kann, erhalten wir

$$\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} dn dn',$$

und mit Hilfe der Transformation

$$n = r \sin \vartheta, \quad n' + 1 = r \cos \vartheta,$$

$$\lim_{\vartheta = \frac{\pi}{2}, r = \infty} \int_0^{\vartheta} d\vartheta \int_{1/\cos \vartheta}^r e^{-\sigma r^2 (1 + \sin 2\vartheta)} r dr$$

$$= \frac{1}{2\sigma} \left\{ \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{1 + \sin 2\vartheta} e^{-\sigma \frac{1 + \sin 2\vartheta}{\cos^2 \vartheta}} - \lim_{\vartheta = \frac{\pi}{2}, r = \infty} \int_0^{\vartheta} \frac{d\vartheta}{1 + \sin 2\vartheta} e^{-\sigma r^2 (1 + \sin 2\vartheta)} \right\}$$

und da das zweite Integral

$$< \frac{\pi}{2} e^{-\sigma r^2}$$

ist und deshalb mit $r \rightarrow \infty$ gegen Null konvergiert

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2\sigma} \int_0^{\infty} \frac{du}{(1+u)^2} e^{-\sigma(1+u)^2} = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}} \int_{\sqrt{\sigma}}^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{x^3} dx = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}} \left(\frac{e^{-\sigma}}{\sqrt{\sigma}} \right. \\ &\quad \left. - 2 \int_{\sqrt{\sigma}}^{\infty} e^{-x^2} dx \right) = \frac{1}{2\sqrt{\sigma}} \left(\frac{e^{-\sigma}}{\sqrt{\sigma}} - \sqrt{\pi} \right) = \frac{1}{2\sigma} \left(e^{-\sigma} - \sqrt{\pi} \sigma^{1/2} \right) \\ (32) \quad &= \frac{1}{2\sigma} \left(1 - \sqrt{\pi} \sigma^{1/2} - \sigma \dots \right) = \frac{1}{2\sigma} \quad ? \end{aligned}$$

1) Diese Art der Grenzwertbestimmung ist zwar mathematisch einwandfrei, steht aber solchen Hilfsmitteln gegenüber, wie die Transformationsformel der Thetafunktionen, weit zurück. Man erhält hier immer das erste Glied richtig; wir kommen im nächsten Paragraphen darauf zurück.

2) Noch einfacher folgt dies aus (II), wo man sofort aus dem Integral

$$\int_1^{\infty} n e^{-\sigma n^2} dn = \frac{1}{2\sigma} e^{-\sigma} = \frac{1}{2\sigma} \quad \text{hat.}$$

und daraus

$$C_{2R} = N k \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} (-\ln 2\sigma) = N k.$$

Der Ausdruck für tiefe Temperaturen stimmt mit den Eucken'schen Messungen völlig überein bei $\sigma T = 190^1$), da dieser bei jener Annahme dem Ehrenfest'schen Ausdrucke $N 2 k \sigma^2 e^{-\sigma}$ mit $\sigma T = 570$ zahlenmäßig genau gleichkommt. Somit gehen diese Ausdrücke, wie früher bemerkt, nicht auseinander, wie es bei Planck und Holm-v. Weyssenhoff der Fall ist. Daraus würde sich als Trägheitsmoment für das Wasserstoffmolekül

$$J_{H_2} = 2,12 \cdot 10^{-41}$$

Der strenge Beweis dieser Beziehung

$$\sigma \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \rightarrow \int_0^{\infty} e^{-x^2} x dx = \frac{1}{2}$$

wird etwa so geführt. Es ist

$$\begin{aligned} \sigma \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} &= \sum_{n=1}^{\infty} (n \sqrt{\sigma}) e^{-(n \sqrt{\sigma})^2} \sqrt{\sigma} \\ &= \sum_{n \sqrt{\sigma} < p} (n \sqrt{\sigma}) e^{-(n \sqrt{\sigma})^2} \sqrt{\sigma} + \sum_{n \sqrt{\sigma} > p} \frac{n \sqrt{\sigma}}{e^{(n \sqrt{\sigma})^2}} \sqrt{\sigma} = \sum_1 + \sum_2. \end{aligned}$$

Nun ist

$$\begin{aligned} \sum_2 &< \sum_{n \sqrt{\sigma} > p} \frac{n \sqrt{\sigma} \sqrt{\sigma}}{n^2 (\sqrt{\sigma})^2} = \sum_{n \sqrt{\sigma} > p} \frac{1}{n^2 \sqrt{\sigma}} < \sum_{n \sqrt{\sigma} > p} \frac{1}{n(n-1) \sqrt{\sigma}} \\ &= \sum_{n \sqrt{\sigma} > p} \left(\frac{1}{(n-1) \sqrt{\sigma}} - \frac{1}{n \sqrt{\sigma}} \right) < \frac{1}{p - \sqrt{\sigma}}, \end{aligned}$$

was nur durch große p , für alle noch so kleine σ , klein wird. Wählt man p noch so groß, daß

$$\int_0^p e^{-x^2} x dx \text{ nahe } \int_0^{\infty} e^{-x^2} x dx$$

liegt, so wird dann beim so gewählten festen p die erste Summe Σ_1 durch hinreichend kleine σ nahe

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} x dx = \frac{1}{2}.$$

1) Vgl. P. S. Epstein, p. 402, l. c.

ergeben. Zum Vergleich stellen wir die von verschiedenen Autoren erhaltenen Werte des Trägheitsmomentes für das Wasserstoffmolekül zusammen:

Nernst $3,56 \cdot 10^{-41}$; Einstein-Stern $1,47 \cdot 10^{-41}$; Holm $1,36 \cdot 10^{-41}$; Ehrenfest $0,69 \cdot 10^{-41}$; Ratnowsky $0,89 \cdot 10^{-41}$; v. Weyssenhoff $0,34 \cdot 10^{-41}$.

§ 10. Wir müssen noch den sonstigen Verlauf der Kurve in bezug auf die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten prüfen und unter anderem untersuchen, auf welche Weise unsere Kurve sich dem Äquipartitionsvalue nähert und ob sie gleich der Ehrenfestschen einen Buckel besitzt.

Die Formel (II) hat nach Ausführung der Differentiationen die Gestalt

$$(III) \quad C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{e^{-5\sigma}}{(e^{-\sigma} + 2e^{-4\sigma} + \dots)^2} (18 + 192e^{-5\sigma} + 150e^{-8\sigma} \dots)$$

mit $\sigma T = 190$, d. h. mit $\sigma = \frac{190}{T}$ (das nächste Glied ist $e^{-12\sigma}$) ist aber nur gut brauchbar für nicht zu hohe Temperaturen; jedenfalls kann man diese Formel unbedenklich bis $T = 200^\circ$ für die Berechnung benutzen. Für sehr hohe Temperaturen muß man sich nach einem andern Ausdruck umsehen. Die weiteren Glieder von (32) darf man, wie in der Fußnote 1, p. 100 angeführt, nicht benutzen, da sie bei der Grenzwertbestimmung mit Hilfe eines Integrals oft rein zufällig sind.

Ehrenfest und v. Weyssenhoff haben zwecks Herstellen einer für hohe Temperaturen gut konvergenten Reihe die Transformationsformel der Thetafunktionen benutzt. Da aber unsere Formel (II) unter dem Logarithmus eine Reihe enthält, die keine Thetareihe ist, sind diese Formeln und das Prinzip der Transformation nicht anwendbar. Man kann aber bei kleinem σ in (II) n durch

$$(33) \quad \frac{e^{n\sigma} - 1}{\sigma} \quad 1)$$

1) Dasselbe Verfahren ist auch auf die in der Planckschen Formel auftretende Reihe anwendbar. Es liegen zwar gegen die Anwendung dieser Substitution ernstliche Bedenken vor. Die Bestimmung des Annäherungscharakters dem Äquipartitionsvalue scheint aber damit nicht belastet zu sein. Die Rechnungsergebnisse, die bei uns im Bereiche von $250^\circ - 450^\circ$ liegen, scheinen trotz dieser Bedenken doch dem wirklichen Sachverhalt zu entsprechen.

ersetzen. Man erhält dann eine Differenz zweier Thetafunktionen

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} &= \frac{1}{\sigma} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n^2-n)} - \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma n^2} \right\}, \\ &= \frac{1}{2\sigma} \left\{ 1 + e^{\frac{\sigma}{4}} \vartheta \left[\begin{smallmatrix} -\frac{1}{2} \\ 0 \end{smallmatrix} \right] (0)_{-\sigma} - \vartheta \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \right] (0)_{-\sigma} \right\}^1, \\ &= \frac{1}{2\sigma} \left\{ 1 + e^{\frac{\sigma}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \vartheta \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ -\frac{1}{2} \end{smallmatrix} \right] \left(\frac{0}{\sigma} \right) - \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \vartheta \left[\begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \end{smallmatrix} \right] \left(\frac{0}{\sigma} \right) - \frac{\pi^2}{\sigma} \right\}^2, \\ &= \frac{1}{2\sigma} \left\{ 1 + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left(e^{\frac{\sigma}{4}} - 1 \right) + 2 \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\pi^2 n^2}{\sigma}} \left[(-1)^n e^{\frac{\sigma}{4}} - 1 \right] \right\}^3. \end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck in (II) ein, so erhält man nach den Differentiationen und gehörigen Vernachlässigungen die Formel

$$(IV) \quad \left\{ \begin{aligned} C_{2R} = Nk &\left\{ 1 - \frac{\sqrt{\pi} \sigma^{1/2}}{16} + \frac{\sqrt{\pi}}{128} \left(\frac{\pi}{2} + 3 \right) \sigma^{3/2} - \frac{\pi}{256} \left(\frac{\pi}{2} + 4 \right) \sigma^2 \right. \\ &+ \frac{\sqrt{\pi}}{512} \left(\frac{3}{8} \pi^2 + \frac{15}{4} \pi + 5 \right) \sigma^{5/2} - \frac{\pi}{1024} \left(\frac{1}{4} \pi^2 + 3\pi + 7 \right) \sigma^3 \dots \\ &\left. - \frac{4\pi^2 \sqrt{\pi}}{\sigma^{3/2}} (\pi^2 - 3\sigma) e^{-\frac{\pi^2}{\sigma}} \dots \right\} \end{aligned} \right.$$

mit

$$\sigma = \frac{190}{T}.$$

Diese Formel ist dann für die Temperaturen T hinreichend über 190° gut brauchbar. Es zeigt sich, daß die rotatorisch-spezifische Wärme für hohe Temperaturen dem Äquipartitions-werte aufsteigend zustrebt, übereinstimmend mit allen bisher erhaltenen Formeln.

1) A. Krazer, Lehrb. d. Thetafunktion. Leipzig, Teubner 1903. p. 30.

2) l. c. p. 98.

3) Wir sehen daraus, daß das erste Glied $\frac{1}{2}\sigma$, welches wir durch das Integralverfahren gewonnen haben, sicher richtig war, obwohl die weiteren einen rein zufälligen Charakter haben.

Fig. 1 stellt das Bild der Kurve neben der experimentellen Euckenschen¹⁾, der von Ehrenfest²⁾ berechneten und der v. Weyssenhoffschen³⁾ Kurve dar. Man ersieht aus der Figur, daß die Kurve bis 250°, bei welcher Temperatur die Ehrenfestsche eine Erhebung hat, sich sehr gut der experimentellen anschließt, verläuft aber von da an etwas flacher wie die Euckensche, außerordentlich langsam ansteigend, allen Vermutungen entsprechend.

Möglicherweise würde die direkt für zwei Freiheitsgrade berechnete Plancksche Formel ebenfalls einen befriedigenderen

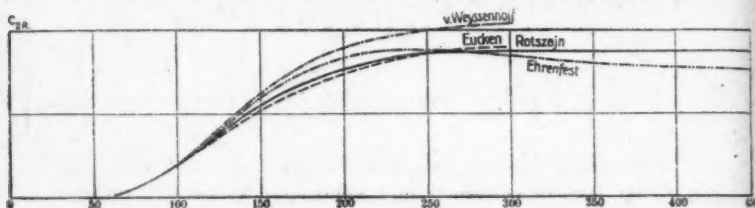


Fig. 1.

Verlauf zeigen als die verdoppelten Ausdrücke für einen Freiheitsgrad (Ehrenfest und Holm-v. Weyssenhoff). Da aber die v. Weyssenhoffsche Kurve von vornherein das Bestreben hat, zu hoch zu steigen, und die Plancksche Formel schon für tiefe Temperaturen einen noch größeren Wert als die verdoppelte Holm-v. Weyssenhoffsche liefert, ist es anzunehmen, daß der Verlauf, im Gegensatze zu demjenigen der hier berechneten Kurve, doch viel zu wünschen übrig lassen würde.

Die hier gegebene direkte Ableitung der rotatorisch-spezifischen Wärme zweier Freiheitsgrade dürfte der erste Versuch sein, diese auf Grund der Planckschen Erweiterung der Quantentheorie für mehrere Freiheitsgrade unter Annahme der Inkohärenz durchzuführen. Denn nach der Quantentheorie ist bei einer frei-rotierenden starren Geraden kein Anlaß vorhanden, die Freiheitsgrade als inkohärent zu be-

1) A. Eucken, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. p. 148. 1912.

2) P. Ehrenfest, Verh. d. D. Physik. Ges. 15. p. 456, 1913.

3) J. v. Weyssenhoff, l. c. p. 289.

trachten. Nur die Einführung des Feldes bewirkt, daß beide Freiheitsgrade voneinander getrennt werden. Unter den Kurven, die durch Anwendung einer konsequenten Ausrechnung (ohne Zusatzannahmen) auf Grund der Quantentheorie erhalten worden sind, schließt sich die hier mitgeteilte am besten der aus den Euckenschen Messungen entstandenen an (Planck hat den Verlauf seiner Kurve nicht mitgeteilt; darüber vgl. p. 104). Andererseits entsteht aus der Möglichkeit zweier verschiedener Betrachtungsweisen eine Quelle für die Nichteindeutigkeit der Resultate, die auf Grund der erweiterten Quantentheorie erhalten werden können, was bei einem Freiheitsgrade nicht der Fall ist. Führt man nämlich hier das Feld ein, so ist man gezwungen, die Inkohärenz anzunehmen und einen wesentlich anderen Weg einzuschlagen. Es ist dann kein Übergang zu frei-rotierenden Geraden mehr möglich, da der Grenzwert der Formel bei $A^2 = 0$ ein neues Resultat liefert.¹⁾ Der Vergleich der Planckschen und der hier abgeleiteten Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme hat uns gezeigt, daß die letzte viel bessere Resultate liefert, was darauf hinzuweisen scheint, daß man immer die Freiheitsgrade womöglich inkohärent anzunehmen hat.

§ 11. Wir wollen noch aus unseren Ergebnissen den Rotationsanteil der Entropie zweiatomiger Gase für hohe Temperaturen berechnen. Zunächst haben wir als die allgemeine Formel für die Entropie

$$(34) \quad S = Nk \left\{ \sigma \frac{\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}} + \ln \sum_{n'=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2} \right\}.$$

1) Vgl. Epstein, l. c. p. 399 oben, analoge Bemerkung.

2) Dieser Ausdruck läßt sich übrigens auf dieselbe Weise wie (I) durch Diagonalsummierung mit einfachen Reihen folgendermaßen schreiben:

$$S = Nk \left(\sigma \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^3 e^{-\sigma n^2}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}} + \ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2} \right).$$

Für hohe Temperaturen (σ klein), wo man die Summen durch Integrale ersetzen kann, haben wir unter Benutzung der analogen Rechnung wie im Falle der rotatorisch-spezifischen Wärme

$$S = Nk \left\{ \frac{2\sigma^2}{1 - \sqrt{\pi}\sigma^{1/2}} \int_0^\infty \int_0^\infty (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2} dn dn' - \ln 2\sigma \right\}$$

und da analog, wie oben

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\infty (n+n'+1)^2 e^{-\sigma(n+n'+1)^2} dn dn' \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{1 + \sin 2\vartheta} e^{-\sigma \frac{1 + \sin 2\vartheta}{\cos^2 \vartheta}} \left[1 + \sigma \frac{1 + \sin 2\vartheta}{\cos^2 \vartheta} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \int_0^\infty \frac{du}{(1+u)^2} e^{-\sigma(1+u)^2} + \sigma \int_0^\infty e^{-\sigma(1+u)^2} du \right\} \\ &= \frac{1}{2\sigma^2} \left\{ e^{-\sigma} - \sqrt{\pi}\sigma^{1/2} + \sqrt{\sigma} \int_{\sqrt{\sigma}}^\infty e^{-x^2} dx \right\} = \frac{1}{2\sigma^2} \left(1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sigma^{1/2} \dots \right)^{1)} \end{aligned}$$

ist, erhalten wir endgültig

$$(35) \left\{ S = Nk \left\{ \frac{1 - \frac{\sqrt{\pi}\sigma^{1/2}}{2}}{1 - \sqrt{\pi}\sigma^{1/2}} - \ln 2\sigma \right\} = Nk \left(1 + \frac{\sqrt{\pi}\sigma^{1/2}}{2} - \ln 2\sigma \right) \right. \\ \left. = Nk \ln \frac{e}{2\sigma} = Nk \ln \frac{4\pi^2 Jk T e}{h^2} \right\}$$

Für hohe Temperaturen hat man dann

$$\sum_{n=1}^\infty n^2 e^{-\sigma n^2} = \int_1^\infty n^2 e^{-\sigma n^2} dn = \frac{e^{-\sigma}}{2\sigma^2} (1 + \sigma),$$

und unter Berücksichtigung der Fußnote 2, p. 100, kommt man noch einfacher zu demselben Resultat wie im Text. Man sieht auch hier, daß die Glieder, die nach $\frac{1}{2\sigma^2}$ bei den Ausrechnungen folgen, rein zufällig sind.

1) Das zweite Integral ist hier kleiner als

$$\frac{\pi}{2} (1 + 2\sigma r^2) e^{-\sigma r^2}$$

und konvergiert mit $r = \infty$ gegen 0.

während bei Tetrode, Planck und Ratnowsky im Zähler unter dem Logarithmus statt 4, 8 steht.¹⁾ Man muß aber bedenken, daß Planck mit kohärenten Freiheitsgraden und Ratnowsky auf Grund der Hypothese der Eigenenergie mit ungetrennten Variablen gerechnet haben. Dieser Unterschied im Zahlenfaktor kann deshalb auf die Annahme der Inkohärenz der Freiheitsgrade zurückgeführt werden. Andererseits kommt es doch schließlich auf die zahlenmäßige, nicht bloß auf die formale Übereinstimmung an. Jeder der oben zitierten Autoren ist nämlich genötigt, damit seine Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme mit den Euckenschen experimentellen Resultaten für Wasserstoff im Einklang steht, für

$$\sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 J k}$$

einen anderen Wert anzunehmen. So muß Planck, da seine Formel von der Holmschen wenig abweicht, $\sigma T = 285$, Ratnowsky, da er eine dem Bau nach mit der Nernstschen übereinstimmende Formel erhält, $\sigma T = 450$ annehmen, bei uns aber, wie oben bemerkt, $\sigma T = 190$ gesetzt werden muß. Zahlenmäßig erhalten wir für Wasserstoff bei hohen Temperaturen

$$N k \ln \frac{T e}{380} ,$$

während die genannten Autoren Planck

$$N k \ln \frac{T e}{285} ,$$

Ratnowsky

$$N k \ln \frac{T e}{450} .$$

Der Wert 380 ist ungefähr das Mittel der beiden anderen Werte.

§ 12. Um noch die früher erwähnte Diskussion p. 96 über die durch die gewählte Struktur bedingte Einschränkung der Feldstärke nachzuholen und eine Grundlage für die direkte Berechnung von $\cos \vartheta$ zu gewinnen, müssen wir uns über die Form der Begrenzungsflächen und die Gestalt der Elementargebiete die nähere Rechenschaft geben. Wie schon am Anfang

1) Übrigens ist der Unterschied, da der Faktor 4 oder 8 unter dem Logarithmus vorkommt, unbedeutend.

gesagt, bedienen wir uns dabei des drei dimensionalen ϑ, ψ, η -Raumes unter Weglassung der Koordinate φ , die in unseren Gleichungen nicht vorkommt.

Wir wollen zunächst die Fläche g untersuchen, und dazu müssen wir die Gleichung (23)

$$g = 2\pi \left\{ \sqrt{2Ju} \left(1 - \frac{A^2}{4u} \right) - \psi \right\}$$

nach η auflösen. Es ergibt sich wie früher (p. 98), wenn man vorher nach der Energie auflöst

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \eta^2 = -\cot^2 \vartheta \cdot \psi^2 + \frac{g}{\pi} \psi + \frac{g^2}{4\pi^2} + A^2 J \cos \vartheta \\ \text{oder} \\ \eta^2 + \cot^2 \vartheta \cdot \psi^2 - \frac{g}{\pi} \psi - \frac{g^2}{4\pi^2} - A^2 J \cos \vartheta = 0. \end{array} \right.$$

Unsere Begrenzungsflächen g sind vollständig bestimmt, wenn wir z. B. ihre Schnittkurven mit allen Ebenen $\vartheta = \text{const}$ angeben, die hier am leichtesten zu untersuchen sind. Um aber ein möglichst klares Bild zu gewinnen, wollen wir noch die Schnittkurven mit den Ebenen $\psi = 0$ und $\eta = 0$ in Betracht ziehen.

Was die Schnittkurven $\psi = 0$ (η, ϑ -Ebene) anbetrifft, so erhält man, wenn man in (36) $\psi = 0$ setzt

$$(37) \quad \frac{\eta^2}{2J} + A^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{g^2}{8\pi^2 J} + \frac{A^2}{2}.$$

Diese Kurven sind der Form nach mit denjenigen, die bei v. Weyssenhoff (also im Falle eines Freiheitsgrades) die Begrenzungsschar bilden, identisch. Nur ist hier die erste Kurve $g = 0$ nicht der Ursprung des Koordinatensystems, sondern nach (37)

$$(37a) \quad \eta = \pm A \sqrt{J} \sqrt{\cos \vartheta}.$$

Wir sehen, daß diese Kurve bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ endigt. Soll auf der ersten äußeren Begrenzungsfläche $g = h$, wie wir es früher angenommen haben, die Integration nach ϑ zwischen 0 und π ausgeführt werden, so muß die Gleichung

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{h^2}{8\pi^2 J A^2} + \frac{1}{2}$$

in ϑ keine reellen Wurzeln haben, und dies erfordert

$$\frac{h^2}{8\pi^2 J A^2} > \frac{1}{2} \quad \text{oder} \quad H < \frac{h^2}{8\pi^2 J m},$$

also wieder die frühere Beziehung (5). Für die Schnittkurven $\eta = 0$ erhalten wir aus (36) durch Auflösen einer quadratischen Gleichung, von der wir nur eine Wurzel brauchen können

$$(38) \quad \psi = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin \vartheta}{\cos^3 \vartheta} (g \sin \vartheta + \sqrt{g^2 + 4\pi^2 J A^2 \cos^3 \vartheta}).$$

Diese Kurven haben für $\vartheta = 0$ oder $\vartheta = \pi$, den Ordinatenwert $\psi = 0$, geben also sämtlich durch die Punkte $\vartheta = 0$, $\vartheta = \pi$, der ϑ -Achse, wenn der Ausdruck unter der Wurzel nicht negativ wird. Dies wird schon für die Fläche $g = h$ sicher der Fall sein, wenn der Radikand bei $\vartheta = \pi$ noch positiv ist, also bei $h^2 - 4\pi^2 J A^2 > 0$, woraus wieder die Beziehung (5) folgt.

Für die Fläche $g = 0$ erhalten wir als Schnittkurve wieder nicht den Ursprung des Koordinatensystems, sondern die Kurve

$$(38a) \quad \psi = A \sqrt{J} \frac{\sin \vartheta}{\sqrt{\cos \vartheta}},$$

die auch, wie (37a), bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ endigt; bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ wird in (38) $\psi = \infty$ und alle Kurven sind an dieser Stelle zerrissen, was bei kohärenten Freiheitsgraden nicht der Fall ist.

Die Schnittkurven mit den Ebenen $\vartheta = \text{const}$ sind nach (36) im allgemeinen Ellipsenbögen, deren Mittelpunkt M und Achsen a , b durch folgende Formeln gegeben sind:

$$(39) \quad \left\{ \begin{array}{l} M(\eta = 0, \psi = \frac{g}{2\pi} \operatorname{tg}^2 \vartheta > 0), \\ \psi\text{-Achse: } a = |\operatorname{tg} \vartheta| \sqrt{\frac{g^2}{4\pi^2} \frac{1}{\cos^3 \vartheta} + A^2 J \cos \vartheta}, \\ \eta\text{-Achse: } b = \sqrt{\frac{g^2}{4\pi^2} \frac{1}{\cos^3 \vartheta} + A^2 J \cos \vartheta}, \\ \frac{b}{a} = |\cotg \vartheta|. \end{array} \right.$$

Speziell wird diese Ellipse bei $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ zu einem Kreis mit dem Radius

$$r = \sqrt{\frac{g^2}{2\pi^2} + \frac{A^2 J}{2}}$$

und bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ zu der Parabel

$$\eta^2 = \frac{g}{\pi} \left(\psi + \frac{g}{4\pi} \right),$$

die die Gerade

$$\eta = 0, \quad \vartheta = \frac{\pi}{2}$$

zur Achse hat und deren Brennpunkt auf der ϑ -Achse liegt.

Wir können noch hinzufügen, daß die Schnittkurven $\psi = \text{const} \neq 0$ auf Grund von (36) an die ϑ -Werte 0 und π nicht heranreichen und sonst geschlossen sind.

Was die Flächen g' betrifft, so sind es der (ϑ, η) -Ebene parallele Ebenen.

Diese Auseinandersetzung gibt uns den Aufschluß über die Gestalt der Begrenzungsflächen, die in unseren Figuren dargestellt sind.

Selbstredend müssen die Zeichnungen qualitativ aufgefaßt werden, da die wirklichen Kurven infolge der Kleinheit der Koeffizienten außerordentlich flach und nahe zueinander verlaufen. Außerdem muß man sich in den Figg. 3 und 4 die Kurven an der (ψ, ϑ) -Ebene gespiegelt denken.

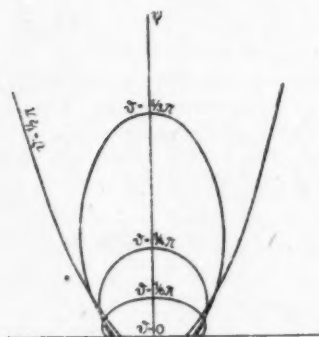


Fig. 2a.

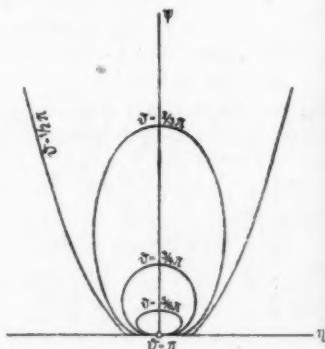


Fig. 2b.

Fig. 2 stellt die Schnittkurven einer Fläche g mit den Ebenen $\vartheta = \text{const}$ dar. Sie ist für die Fläche $g = 2\pi A \sqrt{J}$ gezeichnet worden. Die Schnittkurven mit den anderen

Flächen g haben denselben Charakter, nur daß die Fig. 2b nicht mit einem Punkte, sondern wie Fig. 2a mit einer Strecke abschließt. Der Wert ϑ , zu welchem jede der Kurven gehört, ist jedesmal auf dieser angemerkt. In Fig. 3 sind die Schnittkurven verschiedener Flächen g mit den Ebenen $\psi = 0$

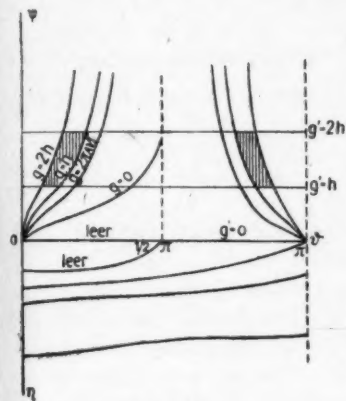


Fig. 3a.

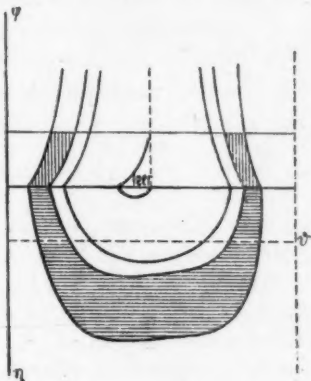


Fig. 3b.

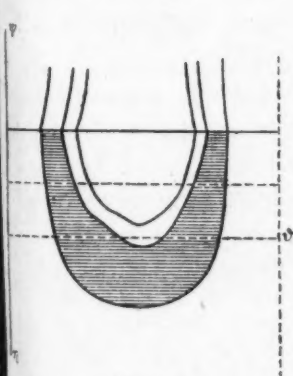


Fig. 3c.

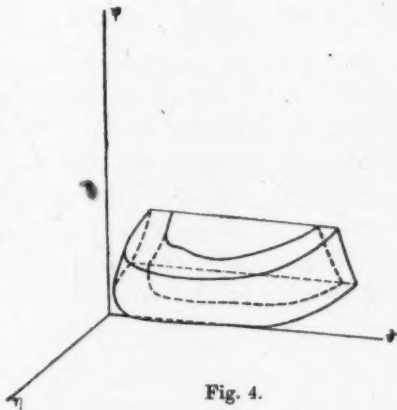


Fig. 4.

und $\vartheta = 0$ dargestellt, sodann mit zwei verschiedenen Ebenen $\psi = \text{const}$, nämlich den Begrenzungsflächen $g' = h$ und $g' = 2h$. Die letzten Kurven sind, wie schon erwähnt, Kurven kon-

stanter Energie. Die zu dem Elementargebiete (1, 1) gehörenden Ausschnitte sind nur auf den Figg. 3 schraffiert. Die Form dieses Elementargebietes ist sodann mit Hilfe der Fig. 2 leicht zu erkennen und ist in Fig. 4 räumlich dargestellt.

Die (η, ϑ) -Ebene ist die Fläche $g' = 0$ der Meridianbewegungen. Die Schnittkurven $\psi = 0$ und $\eta = 0$ der Fläche $g = 0$ der Parallelkreisbewegungen sind durch die Gleichungen (37a) und (38a) gegeben. Beide endigen, wie schon bemerkt, bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$; die Parallelkreisbewegungen $\vartheta = \text{const}$ entsprechen also den Werten

$$0 < \vartheta < \frac{\pi}{2},$$

was wohl begreiflich ist, wenn man bedenkt, daß das Feld in der Richtung der Polachse wirkt.

Da die Fläche $g = 0$ nicht ein Punkt ist, hat unser Zustandsraum $\psi > 0$ und $0 < \vartheta < \pi$ ein Loch, das durch die Fläche $g = 0$ begrenzt ist. Es sind also, physikalisch gesprochen, verschiedene Zustände ausgeschlossen. Von den zu den Meridianbewegungen gehörenden Zuständen sind z. B. alle diejenigen außer Betracht gelassen, die einer Energie kleiner als mH entsprechen. Da mH die potentielle Energie bei $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ ist, können die Bahnkurven, die von irgendeinem dieser ausgeschlossenen Zustandspunkte ausgehen, nie zu den Zuständen mit $\vartheta > \frac{\pi}{2}$ führen, weil die Moleküle an dieser Stelle ihre sämtliche kinetische Energie einbüßen würden. Es sind also unter den Meridianbewegungen diejenigen ausgeschlossen, bei welchen die Stelle $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ nicht passiert werden kann.

Das Volumen des Loches ist auf Grund der Formel (39), wenn man dort $g = 0$ setzt,

$$\frac{1}{2} \pi A^2 J \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{\pi}{2} A^2 J$$

und ist also von der Größenordnung 10^{-55} , während das 0,0te Elementargebiet gleich allen anderen das Volumen h^3 von der Größenordnung 10^{-53} besitzt. Die Lücke ist jedenfalls hundert-

mal kleiner als das 0,0te Elementargebiet und kann folglich nur in diesem ausgeprägt sein.¹⁾

§ 13. Nachdem im vorigen die Gestalt der Elementargebiete abgeklärt ist, gehen wir zur Berechnung der Suszeptibilität über. Man muß dabei folgendes erwägen: Der Phasenraum hat, falls man die Anfangsflächen als eine Trennungsflächen im Sinne der ersten Planckschen Abhandlung auffaßt, eine Lücke, die aber lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, z. B. die Meridianbewegungen mit kleiner Energie. Zwar ist diese Lücke, wie oben erwähnt, hundertmal kleiner als das 0,0te Elementargebiet; sie enthält aber lauter Zustände mit positivem $\cos \vartheta$. Für die Rotation spielt diese Weglassung keine Rolle, da dort letzten Endes das Loch eliminiert wird. Dagegen für die Orientierung sind die Zustände mit positivem und negativem $\cos \vartheta$ von wesentlich verschiedenem Einfluß. Man würde selbstverständlich ein sehr ungünstiges Resultat bekommen, würde man lauter Zustände mit guter Orientierung weglassen. Das Loch, das bei der Bestimmung der Suszeptibilität eine ausgezeichnete Rolle spielt, muß also zum 0,0ten Elementargebiet gerechnet werden. Man kann dann allgemein verlangen, daß in den Fällen, wo der Phasenraum eine Lücke aufweist, die aber lauter physikalisch zulässige Zustände enthält, und die wie in dem betreffenden Problem eine ausgezeichnete Rolle spielen, diese immer zum 0,0ten Elementargebiet gerechnet werden soll. Man muß aber dann die Anfangsfläche nicht als Grenze des Phasenraumes, sondern als ein Mittel zum Anschluß der weiteren Begrenzungsflächen auffassen.²⁾ Um nun den Mittelwert von $\cos \vartheta$ im n, n' ten Elementargebiet zu bestimmen, ordnen wir die Rechnung wie folgt an. Wir bestimmen zunächst den Mittelwert von $\cos \vartheta$ für die Figur, die durch die n te g -Fläche aus der Ebene $\psi = \text{konstant}$ ausgeschnitten wird. Man braucht dann nur nach ψ zu integrieren (zwischen

$$\frac{n' h}{2\pi} \quad \text{und} \quad \frac{n' + 1}{2\pi} h),$$

ferner die Differenz für zwei g -Flächen zu bilden und schließlich durch das Volumen des Elementargebietes h^2 zu dividieren.

1) Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Planck III, p. 404.

2) Vgl. ähnliche Differenzen zwischen Planck und Sommerfeld. Planck III, p. 404).

Um unsere Rechnung übersichtlicher zu gestalten, führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$\begin{array}{l} \text{wobei} \\ \text{ist, ferner} \quad (41) \\ \text{und} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a_n = \frac{nh}{\pi} \psi + \frac{n^2 h^2}{4\pi^2}, \\ a_n + \psi^2 = \left(\psi + \frac{nh}{2\pi} \right)^2 \\ k_n = \sqrt{\frac{a_n + \psi^2}{a_n}} \\ r_n = \frac{A^2 J \psi^2}{2(a_n + \psi^2)^2} = \frac{A^2 J \psi^2}{2 a_n^2 k_n^4}. \end{array} \right.$$

An die Formel (36) anknüpfend,

$$\eta^2 = -\cotg^2 \vartheta \cdot \psi^2 + \frac{g}{\pi} \psi + \frac{g^2}{4\pi^2} + A^2 J \cos \vartheta$$

bezeichnen wir mit η_n das zur Fläche $g = nh$ gehörige η und erhalten unter Berücksichtigung obiger Einführung für

$$(42) \quad \eta_n = \sqrt{a_n - \cotg^2 \vartheta \cdot \psi^2 + A^2 J \cos \vartheta};$$

ferner sei

$$(42a) \quad f_n(\psi) = \int_{\vartheta_n^{(1)}}^{\vartheta_n^{(2)}} \eta_n \cos \vartheta d\vartheta,$$

wo $\vartheta_n^{(1)}, \vartheta_n^{(2)}$ die Wurzeln von $\eta_n = 0$ sind, zwischen denen der Radikand positiv bleibt. Ist dann

$$(42b) \quad J_{n,n'} = \int_{\frac{n'h}{2\pi}}^{\frac{n'+1}{2\pi}h} f_n(\psi) d\psi,$$

so haben wir schließlich

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{\cos \vartheta_{n,n'}} = 4\pi \frac{J_{n+1,n'} - J_{n,n'}}{h^2}, \\ \overline{\cos \vartheta_{0,0}} = 4\pi \frac{J_{1,0}}{h^2}, \end{array} \right.$$

wobei 2π von der Integration nach φ herrührt; außerdem müssen die Formeln verdoppelt werden, da wir in (42), (42a), (42b) nur positive η berücksichtigt haben.

Transformiert man noch die Variablen, indem man $\cos \vartheta = x$ setzt, so ist

$$f_n(\psi) = \int_{x_3}^{x_2} \sqrt{a_n - (a_n + \psi^2)x^2 + A^2 J(x - x^3)} \frac{x dx}{1 - x^2},$$

wo x_2 und x_3 diejenigen Wurzeln des Polynoms dritten Grades unter dem Radikal sind, für welche $x_1 > x_2 > x_3$ ist, wenn x_1 die dritte Wurzel des Polynoms bezeichnet; wir müssen unsere Rechnung approximativ führen.

Die Wurzeln x_2 und x_3 sind in erster Annäherung

$$-\frac{1}{k_n} \quad \text{und} \quad +\frac{1}{k_n}.$$

Rechnet man aber mit diesen Wurzeln, so erhält man für χ eine Formel, die für hohe Temperaturen nur die Hälfte

$$\frac{Nm^2}{6kT}$$

des Curie-Langevinschen Wertes liefert. Wir bestimmen deshalb nach dem Newtonschen Approximationsverfahren noch ein Korrektionsglied

$$\frac{-f\left(\pm \frac{1}{k_n}\right)}{f'\left(\pm \frac{1}{k_n}\right)},$$

wo $f(x)$ den Radikand bezeichnet, und erhalten dann

$$\begin{aligned} x_2 &= -\frac{1}{k_n} + r_n, \\ x_3 &= +\frac{1}{k_n} + r_n. \end{aligned} \quad 1)$$

Für x_1 kann man dann

$$-\frac{a_n + \psi^2}{A^2 J}$$

und für das Polynom unter der Wurzel

$$\left[\frac{1}{k_n} + (r_n - x)\right] \left[\frac{1}{k_n} - (r_n - x)\right] (a_n + \psi^2 + A^2 Jx)$$

1) Vgl. Anhang.

setzen. Indem wir noch die Transformation $x r_n + x$ ausführen, erhält das Integral die Form

$$f_n(\psi) = \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2} \sqrt{a_n + \psi^2 + A^2 J(x + r_n)} \frac{x + r_n}{1 - (x + r_n)^2} dx.$$

Wir berücksichtigen jetzt, daß r_n von der Größenordnung A^2 ist, entwickeln die zwei letzten Ausdrücke unter dem Integral nach den Potenzen von A^2 und lassen alle höheren Potenzen von A^2 weg.

Es ist dann näherungsweise

$$\begin{aligned} \sqrt{a_n + \psi^2 + A^2 J(x + r_n)} &= \sqrt{a_n + \psi^2} + \frac{A^2 J x}{2 \sqrt{a_n + \psi^2}} \\ &= \sqrt{a_n} k_n + \frac{A^2 J x}{2 \sqrt{a_n} k_n}, \\ \frac{x + r_n}{1 - (x + r_n)^2} &= \frac{x}{1 - x^2} + \frac{r_n}{1 - x^2} + \frac{2x^3 r_n}{(1 - x^2)^2} \end{aligned}$$

und das Produkt der beiden Ausdrücke

$$k_n \sqrt{a_n} \left\{ \frac{x}{1 - x^2} + \frac{r_n}{1 - x^2} + \frac{2x^3 r_n}{(1 - x^2)^2} \right\} + \frac{A^2 J}{2 k_n \sqrt{a_n}} \frac{x^3}{1 - x^2},$$

da r_n , wie gesagt, A^2 enthält.

Für $f_n(\psi)$ ergibt sich daraus der Ausdruck:

$$\begin{aligned} f_n(\psi) &= \sqrt{a_n} k_n \left\{ \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2} x dx + r_n \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2} dx \right. \\ &\quad \left. + 2 r_n \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{(1 - x^2)^2} x^2 dx \right\} + \frac{A^2 J}{2 \sqrt{a_n} k_n} \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{\frac{1}{k_n^2} - x^2}}{1 - x^2} x^2 dx; \end{aligned}$$

da das erste Integral Null ist, haben wir unter Benutzung der Formeln (41)

$$f_n(\psi) = \frac{A^2 J \psi^3}{2 a_n \sqrt{a_n k_n^3}} \left\{ \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}{1 - x^2} dx + 2 \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}{(1 - x^2)^2} x^2 dx \right\} \\ + \frac{A^2 J}{2 \sqrt{a_n k_n^3}} \int_{-\frac{1}{k_n}}^{+\frac{1}{k_n}} \frac{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}{1 - x^2} x^2 dx \\ = \pi \frac{A^2 J \psi^3}{2 a_n \sqrt{a_n k_n^3}} \left(\frac{k_n}{\sqrt{k_n^2 - 1}} - 1 \right) + \pi \frac{A^2 J}{2 \sqrt{a_n k_n^3}} \left(k_n - \sqrt{k_n^2 - 1} - \frac{1}{2 k_n} \right).$$

Oder wieder nach (41)

$$f_n(\psi) = -m H \frac{J}{8} \frac{n^3 h^3}{\pi} \frac{1}{\left(\psi + \frac{n h}{2 \pi}\right)^3} + m H \frac{J}{2} n h \frac{1}{\left(\psi + \frac{n h}{2 \pi}\right)^2}.$$

Daraus nach (42b)

$$J_{n,n'} = \int_{\frac{n' h}{2 \pi}}^{\frac{n' + 1}{2 \pi} h} f_n(\psi) d\psi \\ = -m H \frac{J}{8} \frac{n^3 h^3}{\pi} \int_{\frac{n' h}{2 \pi}}^{\frac{n' + 1}{2 \pi} h} \frac{d\psi}{\left(\psi + \frac{n h}{2 \pi}\right)^3} + m H \frac{J}{2} n h \int_{\frac{n' h}{2 \pi}}^{\frac{n' + 1}{2 \pi} h} \frac{d\psi}{\left(\psi + \frac{n h}{2 \pi}\right)^2} \\ = m H J \frac{\pi}{4} \left\{ \frac{n^3}{(n + n' + 1)^2} - \frac{n^3}{(n + n')^2} \right\} - m H J \pi \left\{ \frac{n}{(n + n' + 1)} - \frac{n}{(n + n')} \right\}.$$

Schließlich nach (43)

$$\overline{\cos \vartheta_{n,n'}} = m H \frac{\pi^2 J}{h^2} \left\{ \frac{(n + 1)^2}{(n + n' + 2)^2} - \frac{(n + 1)^2}{(n + n' + 1)^2} - \frac{n^2}{(n + n' + 1)^2} \right. \\ \left. + \frac{n^2}{(n + n')^2} \right\} \\ - 4 m H \frac{\pi^3 J}{h^3} \left\{ \frac{n + 1}{n + n' + 2} - \frac{n + 1}{n + n' + 1} - \frac{n}{n + n' + 1} + \frac{n}{n + n'} \right\}; \\ \overline{\cos \vartheta_{0,0}} = \frac{5}{4} m H \frac{\pi^2 J}{h^2}.$$

Mit Hilfe dieser Formel bildet man in bekannter Weise $\cos \vartheta$ und ferner

$$\chi = \frac{Nm}{H} \overline{\cos \vartheta} =$$

$$\frac{5}{4} e^{-\sigma} + \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \left\{ \frac{(n+1)^2}{(n+n'+2)^2} - \frac{(n+1)^2}{(n+n'+1)^2} - \frac{n^2}{(n+n'+1)^2} + \frac{n^2}{(n+n')^2} \right\} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}$$

$$= Nm^2 \frac{\pi^2 J}{h^2} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}} - 4 \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \left\{ \frac{n+1}{n+n'+2} - \frac{n+1}{n+n'+1} - \frac{n}{n+n'+1} + \frac{n}{n+n'} \right\} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\sigma(n+n'+1)^2}}, \quad 1)$$

wobei das 0,0te Elementargebiet ausgeschieden ist.

Wieder werden die Glieder diagonalenweise gruppiert und nach Benutzung der Formel

$$\sum_{n=1}^n n^2 = \frac{n(n+1)(2n+1)}{6}$$

sind dann die Summanden der ersten Doppelreihe von der Form

$$\frac{1}{3} \frac{1}{m(m^2-1)},$$

wobei $m=2, 3, \dots$, bei der zweiten Doppelreihe aber alle gleich Null sind, und somit erhält unsere Formel die Gestalt

$$(V) \quad \chi = \frac{Nm^2}{h^2} \pi^2 J \frac{\frac{5}{4} e^{-\sigma} + \frac{1}{3} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^{-\sigma n^2}}{n(n^2-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}}.$$

Man sieht, daß diese Formel der v. Weyyssenhoffschen

$$\chi = \frac{16}{3} \frac{Nm^2}{h^2} \pi^2 J \frac{1 - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^{-\sigma(n^2-n)}}{n(n-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n^2-n)}}$$

1) Der Strich bei der Doppelsumme bedeutet die Weglassung des Indexpaares (0,0).

dem Bau nach ähnlich ist. Die Formel (V) konvergiert übrigens besser als die von v. Weyssenhoff.

Für tiefe Temperaturen (σ groß) haben wir

$$\chi = \frac{5}{4} \frac{Nm^2}{h^2} \pi^2 J,$$

d. h. die Suszeptibilität nähert sich mit sinkender Temperatur einem Grenzwerte, dem in der v. Weyssenhoffschen Formel der Wert

$$\chi = \frac{16}{3} \frac{Nm^2}{h^2} \pi^2 J$$

entspricht.

Für hohe Temperaturen (σ klein) wird der Nenner, wie früher gezeigt, zu $1/2\sigma$. Die Summe im Zähler wird zu

$$\begin{aligned} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n(n^2-1)} &= \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n(n-1)} - \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n(n+1)} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{n-1} - \frac{1}{n} \right) - \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n+1} \right) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{1}{4}, \end{aligned}$$

somit erhalten wir für hohe Temperaturen

$$\chi = Nm^2 \frac{\pi^2 J}{h^2} 2\sigma \left(\frac{5}{4} + \frac{1}{8} \cdot \frac{1}{4} \right) = \frac{Nm^2}{8kT},$$

also die Curie-Langevinsche Formel. Unsere Formel läßt sich auch so schreiben

$$\chi = \frac{Nm^2}{8kT} \frac{e^{-\sigma} - \frac{1}{8} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\sigma n^2} - e^{-\sigma(n+1)^2}}{n(n+1)}}{2\sigma \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}},$$

wo man am deutlichsten ersieht, daß diese Formel gegenüber dem Curie-Langevinschen Gesetze kleinere Werte liefert. Allerdings besteht zwischen der Formel von v. Weyssenhoff und der hier mitgeteilten der Unterschied, daß in dieser letzten der positive Beitrag nicht ausschließlich vom 0,0ten Elementargebiet herrührt, wie es in jener der Fall ist. (Vgl. die Fußnote 4, p. 85.)

Gehen wir auf das Begrenzungsnetz des Phasenraumes zurück, so bemerken wir, daß bei v. Weyssenhoff nur das 0te Elementargebiet überwiegend Zustände mit guter Orien-

tierung (kleine θ) enthält, in unserem Falle dagegen eine ganze Reihe von Elementargebieten (die nämlich um den ins Unendliche sich erstreckenden Riß der Begrenzungsflächen liegen und bei der Berechnung der Suszeptibilität auch das Loch umfassen) lauter kleinen Werten von θ entsprechen und deshalb positive Beiträge liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Quantelung des in einem homogenen Felde rotierenden Gebildes, die im Falle der Gebilde mit einem einzigen Freiheitsgrade schon früher von v. Weyssenhoff durchgeführt worden ist, wird in der vorliegenden Arbeit im allgemeinen Falle der Rotation um einen festen Punkt vorgenommen.

Als singuläre (Anfangs-) Flächen werden die Bewegungen mit ebenen Bahnen — im Meridian und im Parallelkreise — gewählt. Die beiden Freiheitsgrade werden demgemäß als inkohärent betrachtet. Ausgehend von diesen Anfangsflächen wird sodann die vollständige Struktur des Phasenraumes angegeben.

2. Als das erste wesentliche hier erhaltene physikalische Ergebnis betrachten wir die Formel für die rotatorisch-spezifische Wärme zweier Freiheitsgrade

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2},$$

die wesentlich neu und allen bisher erhaltenen ähnlichen Formeln überlegen ist. Auch die von Planck aus der „kohärenten“ Behandlung desselben Problems abgeleitete Formel

$$C_{2R} = Nk\sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} \ln \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2}\right) e^{-\sigma \left(n + \frac{1}{2}\right)^2}$$

steht hinter der oben abgeleiteten zurück. Selbstredend ist hier die vorherige Einführung des Feldes nur ein Mittel zur „inkohärenten“ Behandlung, da es nach der Planckschen Theorie keine Möglichkeit gibt, das frei rotierende Gebilde „inkohärent“ zu quanteln.

3. Auch das von Tetrode abgeleitete wichtige Resultat bezüglich der Rotationsentropie zweiatomiger Gase bei hohen Temperaturen ergibt sich im wesentlichen aus unserer „inkohärenten“ Behandlung mühelos.

4. Die quantentheoretische Berechnung der magnetischen Suszeptibilität für paramagnetische Körper, wie sie v. Weyssenhoff auf Veranlassung von Ratnowsky zunächst ausführte, läßt sich auf Grund unserer Phasenraumzerteilung ebenfalls durchführen. Wir erhalten dabei die Formel, die so lautet:

$$\chi = \frac{Nm^2}{h^2} \pi^2 J \frac{\frac{5}{4} e^{-\sigma} + \frac{1}{8} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{e^{-\sigma n^2}}{n(n^2-1)}}{\sum_{n=1}^{\infty} n e^{-\sigma n^2}}.$$

Sie gibt für tiefe Temperaturen einen von Null verschiedenen Grenzwert, für hohe den Curie-Langevinschen Wert

$$\frac{Nm^2}{3kT}$$

und entspricht sonst ihrem Bau nach, der demjenigen der v. Weyssenhoffschen Formel analog ist, allen Erwartungen.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Hrn. Privatdozent Dr. S. Ratnowsky für die Anregung und Leitung dieser Arbeit herzlich zu danken.

Anhang (zu p. 115).

Statt dessen kann man natürlich, wie es Reiche¹⁾ (im Anschluß an Sommerfeld, getan hat, zur Berechnung von

$$f_n(\psi) = \int_{x_2}^{x_3} \sqrt{a_n - (a_n + \psi^2)x^2 + A^2 J(x - x^3)} \frac{x dx}{1 - x^2}$$

auch die Integration in der komplexen Ebene benutzen, wobei man zu demselben Ausdruck mit Doppelindizes gelangt. Die Zwischenrechnung wird dann aber noch einfacher wie im Texte. Die Entwicklung des Integranden nach den Potenzen von A^2 ist

$$\sqrt{a_n} \sqrt{1 - k_n^2 x^2} + \frac{A^2 J}{2\sqrt{a_n}} \cdot \frac{x(1 - x^2)}{\sqrt{1 - k_n^2 x^2}}.$$

Führt man die Integration in der komplexen Zahlenebene aus, um die beiden Verzweigungspunkte x_2 und x_3 herum, und wählt man den Weg so, daß auch die beiden Verzweigungspunkte

$$\pm \frac{1}{k_n},$$

1) F. Reiche, Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1917.

des in der Entwicklung vorkommenden Radikals, durch diesen Weg umschlossen werden, so erhält man, wenn man durch \oint das Integral auf dem erwähnten Wege bezeichnet,

$$f_n(\psi) = \frac{\sqrt{a_n}}{2} \oint \frac{x dx}{1-x^2} \sqrt{1-k_n^2 x^2} + \frac{A^2 J}{4\sqrt{a_n}} \cdot \oint \frac{x^2 dx}{\sqrt{1-k_n^2 x^2}}.$$

Nach dem Residuensatz ist dies aber gleich

$$\frac{\sqrt{a_n}}{2} (-2\pi i) (R_{+1}^I + R_{-1}^I + R_{\infty}^I) + \frac{A^2 J}{4\sqrt{a_n}} (-2\pi i) R_{\infty}^{II};$$

dabei sind R_{+1}^I , R_{-1}^I , R_{∞}^I die Residuen des ersten Integranden für die Pole ± 1 und im Unendlichen, R_{∞}^{II} das entsprechende beim zweiten Integranden.

Nun ist.

$$\begin{aligned} R_{+1}^I &= \lim_{x \rightarrow 1} (x-1) \frac{x}{1-x^2} \sqrt{1-k_n^2 x^2} = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{-x}{1+x} i \sqrt{k_n^2 x^2 - 1} \\ &= -\frac{1}{2} i \sqrt{k_n^2 - 1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{-1}^I &= \lim_{x \rightarrow -1} (x+1) \frac{x}{1-x^2} \sqrt{1-k_n^2 x^2} = \lim_{x \rightarrow -1} \frac{-x}{1-x} i \sqrt{k_n^2 x^2 - 1} \\ &= \frac{1}{2} i \sqrt{k_n^2 - 1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{\infty}^I &= -\lim_{x \rightarrow \infty} x \left(\frac{x}{1-x^2} \sqrt{1-k_n^2 x^2} + i k_n \right) \\ &= -\lim_{x \rightarrow \infty} x \left(\frac{x}{1-x^2} i \sqrt{k_n^2 x^2 - 1} + i k_n \right) \\ &= -i k_n \lim_{x \rightarrow \infty} x \left\{ 1 + \frac{x^2}{1-x^2} \left(1 - \frac{1}{k_n^2 x^2} \right)^{1/2} \right\} \\ &= -i k_n \lim_{x \rightarrow \infty} x \left(1 - 1 + \frac{1}{2k_n^2 x^2} + \frac{1}{1-x^2} \right) = 0, \end{aligned}$$

somit ist

$$R_{+1}^I + R_{-1}^I + R_{\infty}^I = 0$$

und das erste Integral fällt weg.

Ferner ist

$$\begin{aligned} R_{\infty}^{II} &= -\lim_{x \rightarrow \infty} x \left\{ \frac{x^2}{i k_n x \left(1 - \frac{1}{k_n^2 x^2} \right)^{1/2}} - \frac{x}{i k_n} \right\} \\ &= -\lim_{x \rightarrow \infty} x \left\{ \frac{x}{i k_n} \left(1 + \frac{1}{2k_n^2 x^2} \right) - \frac{x}{i k_n} \right\} = -\frac{1}{i} \frac{1}{2k_n^2}, \end{aligned}$$

woraus

$$f_n(\psi) = \frac{A^2 J}{4 \sqrt{a_n}} (-2\pi i) R_\infty^{\text{II}} = \frac{\pi A^2 J}{4 \sqrt{a_n} k_n^3}.$$

Ersetzt man hier die Bezeichnungen a_n und k_n durch ihre Ausdrücke in ψ , so erhält man für

$$J_{n,n'} = m H \frac{J}{2} n h \int_{\frac{n' h}{2\pi}}^{\frac{n h + 1}{2\pi} h} \frac{\psi + \frac{n h}{4\pi}}{\left(\psi + \frac{n h}{2\pi}\right)^3} d\psi,$$

was integriert auf den Ausdruck des Textes führt.

Zürich, Physik. Inst. d. Univers.

(Eingegangen 29. Mai 1918.)

2. Zur Theorie der Röntgenspektren; von Fritz Reiche und Adolf Smekal.

Bekanntlich ist es Debye¹⁾ gelungen, die K_α -Linie der Röntgenspektren auf Grund einer einfachen Vorstellung über den bei ihrer Emission stattfindenden Vorgang für alle Elemente angenähert darzustellen. Er stellt sich nämlich vor, daß durch den der K -Serie entsprechenden Absorptionsvorgang ein Elektron aus dem innersten einquantigen, von 3 Elektronen gebildeten kreisförmigen Ringe (K -Ring) der Atome entfernt wird, und daß die Rückkehr dieses Elektrons aus einer zweiquantigen äußeren Kreisbahn an seinen alten Platz die Emission von K_α zur Folge hat.

Kürzlich hat nun Hr. L. Vegard²⁾ auf Grund der Debyeschen Vorstellung eine Darstellung der L_α -Linie gegeben und die dabei für den L -Ring gefundene Elektronenzahl zu weitreichenden Schlüssen über den Aufbau der Atome benutzt. Da die Elektronenzahl im K -Ring für die Darstellung von L_α von wesentlicher Bedeutung ist, hatten wir bereits vor dem Erscheinen der Vegardschen Arbeit versucht, mit der Darstellung von L_α zugleich das Debyesche Resultat eines K -Ringes von drei Elektronen zu kontrollieren. Dabei zeigte sich, daß die Entscheidung keineswegs eine eindeutige wird, und da unsere Zahlen außerdem auch bei einer weiteren Verfeinerung der Theorie noch von Nutzen sein könnten (vor allem bei der Entscheidung, ob die Debyeschen Vorstellungen überhaupt zutreffend sind oder nicht), möchten wir sie hier wiedergeben, obwohl wir dann im wesentlichen mit dem schon von Vegard gefundenen Resultate weiterrechnen. Solange man von den Störungen zwischen den beiden Ringen und den Anfangsbahnen völlig absieht und die Wirkung des K -Ringes dadurch berücksichtigt, daß man seine Elektronen-

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. 18. p. 276. 1917.

2) L. Vegard, Verhandl. d. D. Physik. Ges. 19. p. 328. 1917.

zahl einfach von der Kernladungszahl subtrahiert, ist die Frage, ob der K - und L -Ring in derselben Ebene liegen oder nicht, ohne Bedeutung. Trägt man hingegen den Störungen Rechnung, so wird diese Frage von entscheidendem Einfluß. Wir haben uns daher im folgenden die Aufgabe gestellt, diese Entscheidung unter Annahme der Debyeschen Vorstellungen zu erbringen.

§ 1. Wir nehmen, ganz im Sinne Debyes und Vegards, an, daß der zur L -Serie gehörige Absorptionsvorgang die Entfernung eines Elektrons aus einem von p_2 Elektronen gebildeten, zweiquantigen kreisförmigen Ringe (L -Ring) bedeutet, und daß die Emission von L_α beim Sprung dieses Elektrons aus einer dreiquantigen äußeren Kreisbahn an seinen früheren Platz im L -Ring stattfindet. Die Zahl der Elektronen im inneren, einquantigen K -Ring sei p_1 . Dann ergibt sich nach den Debyeschen Formeln bei Vernachlässigung der elektrischen und magnetischen Störungen zwischen den verschiedenen Elektronenringen des Atoms und der Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons und bei Verzicht auf die Relativitätskorrektur für L_α eine Darstellung von folgender Form:

$$(1) \quad \Delta = \frac{\nu_{L_\alpha}}{R} - \frac{5}{36} z^2 = B_{p_1, p_2} \cdot z + C_{p_1, p_2} \quad \left[\frac{5}{36} = \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right].$$

Dabei ist ν_{L_α} die Schwingungszahl der L_α -Linie, R die Rydbergsche Zahl, z die Ordnungszahl des Elementes; B_{p_1, p_2} und C_{p_1, p_2} sind Funktionen von p_1 und p_2 .

Inwieweit eine derartige Darstellung überhaupt berechtigt ist, zeigt Tab. I, in der, für das Intervall von $z = 30$ bis $z = 92$, die aus den Beobachtungen¹⁾ berechneten Werte von ν_{L_α}/R , von $\frac{5}{36} z^2$ und von Δ zusammengestellt sind. Dabei ist $R = 109740$ gesetzt. Um von der Gesetzmäßigkeit dieser Größen ein Bild zu bekommen, wurden in der letzten Kolonne die Differenzenquotienten δ je zweier in der Tabelle aufeinanderfolgender Δ -Werte eingetragen. Wie man sieht, ist der Verlauf von $z = 30$ bis $z = 58$ tatsächlich mit großer Genauigkeit *ein linearer*. Erst bei höheren Ordnungszahlen tritt eine ziemlich geringfügige Abweichung ein, die auf den Einfluß der Relativitätskorrektur zurückzuführen ist. Bei

1) E. Wagner, Physik. Zeitschr. 18. p. 405. 1917. Tab. III.

Tabelle I.

z	$\frac{r_{L_2}}{R}$	$\frac{5}{86} z^2$	Δ	δ
30 Zn	73,81	125,00	- 51,19	
33 As	93,93	151,25	- 57,32	- 2,04
35 Br	108,6	170,1	- 61,5	- 2,1
37 Rb	124,2	190,1	- 65,9	- 2,2
38 Sr	132,5	200,6	- 68,1	- 2,2
39 Y	141,0	211,3	- 70,3	- 2,2
40 Zr	149,8	222,2	- 72,4	- 2,1
41 Nb	159,2	233,5	- 74,3	- 1,9
42 Mo	168,7	245,0	- 76,3	- 2,0
44 Ru	188,1	268,9	- 80,8	- 2,25
45 Rh	198,3	281,3	- 83,0	- 2,2
46 Pd	208,8	293,9	- 85,1	- 2,1
47 Ag	219,8	306,8	- 87,0	- 1,9
48 Cd	230,7	320,0	- 89,3	- 2,3
49 In	242,0	333,5	- 91,5	- 2,2
50 Sn	253,5	347,2	- 93,7	- 2,2
51 Sb	265,4	361,3	- 95,9	- 2,2
52 Te	277,0	375,6	- 98,6	- 2,7
53 J	289,6	390,1	- 100,5	- 1,9
55 Cs	315,2	420,1	- 104,9	- 2,2
56 Ba	328,2	435,6	- 107,3	- 2,4
57 La	341,9	451,3	- 109,4	- 2,1
58 Ce	355,5	467,2	- 111,7	- 2,3
59 Pr	370,1	483,5	- 113,4	- 1,7
60 Nd	384,6	500,0	- 115,4	- 2,0
62 Sa	414,2	533,9	- 119,7	- 2,15
63 Eu	429,6	551,3	- 121,7	- 2,0
64 Gd	446,0	568,9	- 122,9	- 1,2
65 Tb	461,9	586,8	- 124,9	- 2,0
66 Dy	477,8	605,0	- 127,2	- 2,3
67 Ho	494,4	623,0	- 128,6	- 1,4
68 Er	511,1	642,2	- 131,1	- 2,5
70 Ad	545,7	680,6	- 134,9	- 1,9
71 Cp	562,8	700,2	- 137,4	- 2,5
73 Ta	600,3	740,2	- 139,9	- 1,25
74 W	619,5	760,6	- 141,1	- 1,2
76 Os	656,5	802,2	- 145,7	- 2,3
77 Ir	675,0	823,5	- 148,5	- 2,8
78 Pt	694,0	845,0	- 151,0	- 2,5
79 Au	716,9	866,8	- 149,9	+ 1,1
80 Hg	734,9	888,9	- 154,0	- 4,1
81 Tl	756,2	911,3	- 155,1	- 1,1
82 Pb	775,5	933,9	- 158,4	- 3,3
83 Bi	796,5	956,8	- 160,3	- 1,9
84 Po	821,7	980,0	- 158,3	+ 2,0
88 Ra	902,2	1075,6	- 173,4	- 3,78
90 Th	952,2	1125,0	- 172,8	+ 0,3
92 U	1000,2	1175,5	- 175,3	- 1,25

den höchsten Ordnungszahlen wechselt der Differenzenquotient mehrmals sein Zeichen, ein Hinweis darauf, daß hier die Messungsfehler schon ziemlich bedeutend sind.

Wenn man sich die Δ -Werte in einem kartesischen (z, Δ)-Koordinatensystem aufträgt, erhält man für den Neigungswinkeltangens B des geradlinigen Stückes einen Wert von ca. $-2,15$. Naturgemäß fällt dieser Wert etwas verschieden aus von dem aus der Moseleyschen Formel für L_α berechneten¹⁾ $-2,0556$, weil ja letztere empirische Darstellung die Beobachtungen bis $z = 79$ wiederzugeben bestimmt ist. Unter Zugrundelegung des Wertes $-2,15$ für B ergibt sich für den Ordinatenabschnitt C ein Wert von ca. $13,6$.

Die im Anschluß an Debye durchgeführten Rechnungen ergeben für $B_{p_1 p_2}$ und $C_{p_1 p_2}$ in (1) die Ausdrücke:

$$\begin{cases} B_{p_1 p_2} = \frac{2}{9} (p_1 + p_2 - 1) - \frac{1}{2} [d(p_2) + p_1], \\ C_{p_1 p_2} = \frac{p_1^2}{4} - \frac{(p_1 + p_2 - 1)^2}{9} + \frac{p_1}{2} d(p_2) + D(p_2) \end{cases}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{cases} d(p_2) = p_2 \cdot S_{p_2} - (p_2 - 1) \cdot S_{p_2-1}, \\ D(p_2) = \frac{p_2^3}{4} \cdot S_{p_2} - \frac{p_2 - 1}{4} \cdot S_{p_2-1}^2. \end{cases}$$

Tab. II enthält eine Zusammenstellung der Werte von S_p , $d(p)$ und $D(p)$ für $p = 1$ bis $p = 10$. In Tab. III sind die Größen $B_{p_1 p_2}$ für alle Kombinationen von $p_1 \leq 8$ und $p_2 \leq 8$ berechnet; für einige besonders interessierende Wertepaare sind die zugehörigen Größen $C_{p_1 p_2}$ darunter gesetzt.

Tabelle II.

p	S_p	$d(p)$	$D(p)$
1	0,00000	0,00000	0,00000
2	0,25000	0,50000	0,03125
3	0,57735	1,23205	0,21875
4	0,95710	2,09635	0,66605
5	1,37637	3,05345	1,4519
6	1,82735	4,08225	2,6407
7	2,3048	5,1695	4,2873
8	2,8049	6,3056	6,4390
9	3,328	7,513	9,184
10	3,863	8,678	12,387

1) L. Vegard, l. c. Gl. (8).

Tabelle III.

p_2	$p_1 = 1$	$p_1 = 2$	$p_1 = 3$	$p_1 = 4$	$p_1 = 5$	$p_1 = 6$	$p_1 = 7$	$p_1 = 8$
1	- 0,2778	- 0,5556	- 0,8333	- 1,1111	- 1,3889	- 1,6667	- 1,9444	- 2,2222 8,888
2	- 0,3056	- 0,5833	- 0,8611	- 1,1389	- 1,4167	- 1,6944	- 1,9722	- 2,2500 6,9201 9,0311
3	- 0,4494	- 0,7271	- 1,0049	- 1,2827	- 1,5605	- 1,8382	- 2,1160	- 2,3938 7,7808
4	- 0,6593	- 0,9371	- 1,2148	- 1,4926	- 1,7704	- 2,0482	- 2,3260	- 2,6037 6,9451
5	- 0,9156	- 1,1934	- 1,4712	- 1,7489	- 2,0267	- 2,3045	- 2,5823	- 2,8601 6,3354
6	- 1,2078	- 1,4856	- 1,7633	- 2,0411	- 2,3189	- 2,5967	- 2,8745	- 3,1522 3,9030 5,8052
7	- 1,5292	- 1,8069	- 2,08475	- 2,3625	- 2,6403	- 2,9181	- 3,1959	- 3,4736 3,3457 5,29155
8	- 1,8750	- 2,1528	- 2,4306	- 2,7084	- 2,9861	- 3,2639	- 3,5417	- 3,8195 2,7307 4,7446 7,0363

Wenn man diese Zahlen mit dem empirisch gefundenen Werte $B = - 2,15$ vergleicht, so sieht man auf den ersten Blick, daß alle jene Kombinationen, für die

$$p_1 + p_2 = 10$$

ist, am günstigsten sind. Dieses Resultat ist sehr befriedigend, weil man z. B. für das valenzlose Neon ($z = 10$) gewiß wird annehmen wollen, daß alle seine Elektronen in vollbesetzten Ringen untergebracht sind, während für das einwertige Natrium ($z = 11$) gerade ein Valenzelektron („optisches“ Elektron) übrigbleiben soll. Dagegen zeigt sich, daß für die aus dem Debyeschen Wert $p_1 = 3$ folgende Elektronenzahl 7 des L -Ringes, die Vegard angegeben hat, *keine scharfe Entscheidung möglich ist*. Vielmehr würde, wenn es bloß auf die Neigung B der Δ -Geraden ankäme, die Annahme $p_1 = 2$, $p_2 = 8$ den Tatsachen besser Rechnung tragen, eine Kombination, die man von vornherein auf Grund der Achterperiode des periodischen Systems hätte für wahrscheinlich halten können. Berücksichtigt man nun aber auch die Größe des Ordinatenabschnittes C , so stellt sich die Kombination $p_1 = 7$, $p_2 = 3$ noch günstiger heraus, wie aus der graphischen Darstellung (vgl. Fig. 1) hervorgeht. Noch näher an den beobachteten Punkten liegen die den Kombinationen $p_1 = 5$,

$p_2 = 5$ und $p_1 = 6$, $p_2 = 4$ entsprechenden Geraden; doch wird hier die Neigung schon recht mangelhaft wiedergegeben.

Es ist also nicht möglich, die Elektronenzahl im K -Ringe zugleich mit jener des L -Ringes aus L_α allein zu berechnen, solange man nicht auf die vorhandenen Störungen Rücksicht nimmt. Wählt man auf Grund der Debyeschen Darstellung von K_α :

$$p_1 = 3; \quad p_2 = 7,$$

so ergibt sich nach (1) eine relativistisch nicht korrigierte Formel, deren Abweichungen, ähnlich wie bei der entsprechenden Formel für K_α , stets dasselbe Vorzeichen bewahren. Auch die relativistisch korrigierte Formel Vegards zeigt qualitativ ähnliche Abweichungen wie die Debyesche korrigierte Formel für K_α , so daß man wohl eine gemeinsame Ursache dieses Verhaltens vermuten kann. Quantitativ sind die Abweichungen

bei L_α recht beträchtlich, nach Vegard bis zu 8 Proz. für ν_{L_α} . Zum Vergleich der durch die Formel erreichten Genauigkeit mit der Meßgenauigkeit einer einzelnen Linie sind in Fig. 1 auch die für den dargestellten Bereich von z berechneten Δ -Werte von L_α eingetragen, woraus wohl zu ersehen ist, daß die Theorie einer weitgehenden Berücksichtigung der bisher außer acht gelassenen Störungen bedarf.

§ 2. Wie eingangs erwähnt wurde, ist eine Annahme über die gegenseitige Lage des K - und L -Ringes bedeutungslos, solange man in der Weise störungsfrei rechnet, wie dies bei Vegard und in § 1 geschehen ist. Entschließt man sich aber nun, diese Vernachlässigung als allzu weitgehend zu verwerfen, so muß die Untersuchung nun wieder von der

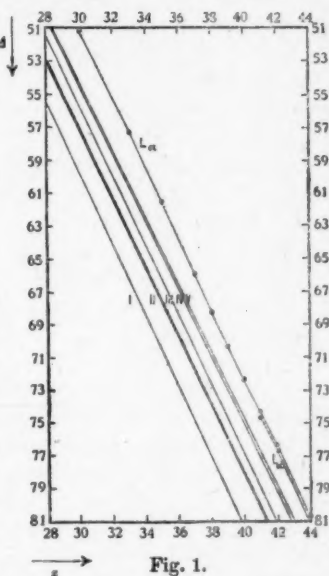


Fig. 1.

I: $p_1 = 2, p_2 = 8$; II: $p_1 = 3, p_2 = 7$;
 III: $p_1 = 7, p_2 = 3$; IV: $p_1 = 6, p_2 = 4$;
 V: $p_1 = 5, p_2 = 5$.

K-Serie aus ihren Ausgang nehmen und auf eine bestimmte Annahme über die gegenseitige Stellung der Ebenen des K- und L-Ringes gegründet werden. Wir wollen daher jetzt voraussetzen, daß diese beiden Ebenen zusammenfallen.

Um die Rechnungen nicht unnötigerweise zu komplizieren, beschränken wir uns bei der Betrachtung von K_α auf jenen Bereich ($z = 11$ bis $z = 19$), bei dem die Relativitätskorrektur noch keine merkliche Rolle spielt, und sehen von den magnetischen Störungen ab, die nach Sommerfeld¹⁾ beim ebenen Problem gegen die elektrischen Einflüsse kaum in Betracht kommen.

Da die Bahnen der beiden Ringe und ebenso die Anfangsbahn des springenden Elektrons stabil sein sollen, können die Abweichungen von den mittleren Kreisbahnen, durch die wir sie approximieren, nur periodische Störungen sein. Man kann sich daher auf die Betrachtung der Mittelwerte der gegenseitigen Störungen beschränken, oder was auf dasselbe herauskommt, die Ringe bzw. die Anfangsbahn als gleichmäßig mit jener elektrischen Ladung belegt denken, die der betreffenden Elektronenzahl entspricht. Dieser Methode haben sich bereits Bohr und Sommerfeld bedient. Die mittlere potentielle Energie der Störung zwischen zwei auf Kreisen mit den Radien a_1 und a_n um den Kern als Mittelpunkt laufenden Elektronen ist danach²⁾

$$\Phi = \frac{e^2}{\pi} \cdot \int_0^\pi \frac{d\vartheta}{\sqrt{a_1^2 + a_n^2 - 2a_1 a_n \cos \vartheta}}.$$

Dieses Integral läßt sich durch die Substitution

$$(2) \quad x = \frac{a_1}{a_n} = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

in ein vollständiges elliptisches Integral erster Gattung transformieren. Die radiale, hier allein in Betracht kommende Kraftkomponente der auf den Kreis I wirkenden Störung ist

$$(3) \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial a_1} = \frac{e^2}{a_1^2} \cdot Q(x),$$

1) A. Sommerfeld, Bayr. Akad. Ber. 1916. p. 131. § 4.

2) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 476. 1913. — A. Sommerfeld, l. c. Gl. (13).

wobei sich $Q(x)$ folgendermaßen durch die beiden vollständigen elliptischen Integrale K und E ausdrückt:

$$(4) \quad Q(x) = \frac{\sin^2 \alpha}{\pi} \left[K(2\alpha) - \frac{E(2\alpha)}{\cos 2\alpha} \right].$$

Dabei ist, wie in den meisten Tafeln üblich, der Modul der elliptischen Integrale gleich dem Sinus des Argumentwinkels gesetzt. In ganz analoger Weise erhält man für die radiale Kraftkomponente der auf den Kreis II wirkenden Störung:

$$(3a) \quad -\frac{\partial \Phi}{\partial a_{II}} = \frac{e^2}{a_{II}^3} \cdot Q\left(\frac{1}{x}\right),$$

wo

$$(4a) \quad Q\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{\cos^2 \alpha}{\pi} \left[K(2\alpha) + \frac{E(2\alpha)}{\cos 2\alpha} \right].$$

Es besteht also die Relation

$$Q(x) + Q\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{\pi} \left[K(2\alpha) + E(2\alpha) \right].$$

Aus den Entwicklungen von K und E (mit dem Modul x)¹⁾

$$\begin{cases} \frac{2}{\pi} K = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} P_{2n}^2(0) \cdot x^{2n}, \\ \frac{2}{\pi} E = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} P_{2n}^2(0) \cdot \frac{x^{2n}}{2n-1} \end{cases}$$

ersieht man ferner, daß stets

$$(5) \quad Q(x) + Q\left(\frac{1}{x}\right) - 1 > 0$$

ist. Dabei bedeutet $P_{2n}(0)$ die gewöhnliche Kugelfunktion $2n$ ter Ordnung für das Argument 0¹⁾:

$$(6) \quad P_{2n}(0) = (-1)^n \cdot \frac{1 \cdot 3 \dots (2n-1)}{2 \cdot 4 \dots 2n}.$$

Für alle Werte von $x < 1$ ist

$$Q(x) < 0; \quad Q\left(\frac{1}{x}\right) > 1,$$

so daß man setzen kann:

$$(7) \quad \begin{cases} Q(x) = -\varepsilon, \\ Q\left(\frac{1}{x}\right) - 1 = \eta, \end{cases}$$

1) Vgl. z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln. Leipzig 1909.

wo ε und η positive Größen bedeuten; nach (5) gilt also

$$(5a) \quad \eta - \varepsilon > 0.$$

§ 3. Solange man störungsfrei und ohne Rücksicht auf einen etwa vorhandenen L -Ring rechnet, kommt für die Anfangsbahn von K_a nur jener zweiquantige Kreis in Frage, dessen Radius a_2 nach Debye durch die Gleichung bestimmt ist:

$$\frac{e^2}{a_2} = \frac{1}{4} (z - p_1 + 1) \cdot 2 h R,$$

während der „ungestörte“ Radius des zweiquantigen L -Ringes durch

$$\frac{e^2}{a_{II}} = \frac{1}{4} (z - p_1 - S_{p_1}) \cdot 2 h R$$

bestimmt ist. Demnach wäre stets

$$8) \quad a_{II} > a_2.$$

Berücksichtigt man aber das Vorhandensein eines L -Ringes, so gibt es auch außerhalb desselben wieder einen zweiquantigen Kreis, und dasselbe wiederholt sich für jeden folgenden Ring.

Wir legen zuerst die Annahme (8) zugrunde und vernachlässigen die Störung zwischen dem K - und L -Ring, ebenso die Störung zwischen dem L -Ring und der Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons, berücksichtigen dagegen die Störung zwischen dem L -Ring und der Anfangsbahn. Auf diese Vernachlässigungen wird man schon durch die Werte der ungestörten Radienverhältnisse hingewiesen; die weitere Rechnung bestätigt ihre Berechtigung. Es ergibt sich dann bei Berücksichtigung der mittleren radialen Störungskomponenten (3) und (3a) zwischen der Anfangsbahn von K_a und dem L -Ringe, sowie den Bezeichnungen (7), ähnlich wie bei Debye:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{W_I}{h R} &= p_1 (z - S_{p_1})^2 + \frac{p_1}{4} (z - p_1 - S_{p_1})^2, \\ \frac{W_{II}}{h R} &= (p_1 - 1) (z - S_{p_1-1})^2 + \frac{1}{4} (z - p_1 + 1 + \varepsilon p_2)^2 \\ &\quad + \frac{p_1}{4} (z - p_1 - S_{p_1} - \eta)^2. \end{aligned} \right.$$

W_{II} und W_I bedeuten die negativen Energien des Anfangs- und Endzustandes. Die Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung

$$\frac{\nu}{R} = \frac{W_1 - W_{11}}{h R}$$

ergibt:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta &= \frac{\nu}{R} - \frac{3}{4} z^2 = \left[B_{p_1} + \frac{p_2}{2} (\eta - \varepsilon) \right] z + \left[C_{p_1} - \frac{p_1 p_2}{2} (\eta - \varepsilon) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \varepsilon p_2 - \frac{1}{2} \eta p_2 S_{p_2} - \frac{\varepsilon^2 p_2^2}{4} - \frac{\eta^2 p_2^2}{4} \right]. \end{aligned} \right.$$

B_{p_1} und C_{p_1} stimmen mit den von Debye eingeführten Größen B_p und C_p überein. Die Debyesche Darstellung lautet daher in unserer Schreibweise

$$(10) \quad \Delta_{\text{Debye}} = B_{p_1} \cdot z + C_{p_1}.$$

Für $p_1 = 3$ ist nach Debye¹⁾

$$B_{p_1} = -1,4641; \quad C_{p_1} = -0,125.$$

Die Rechnung lehrt, daß ε und η mit z zugleich monoton zunehmen, außerdem aber auch von p_1 und p_2 abhängen. Infolge dieser Abhängigkeit der Störungsgrößen ε und η von z , hört Δ auf, eine lineare Funktion von z zu sein; Δ , als Funktion von z aufgetragen, gibt daher bei Berücksichtigung der Störungen keine Gerade mehr, sondern eine Kurve. Da ferner ε , η und $(\eta - \varepsilon)$ (vgl. 5a) stets positive Größen sind, so folgt, daß der zweite Klammerausdruck auf der rechten Seite von (9) kleiner ist als der Ordinatenabschnitt der entsprechenden Geraden (10); ferner ist die Kurve (9) konkav in der Richtung der positiven Δ -Achse, und zwar so, daß ihr Differentialquotient auch bei niedrigen Ordnungszahlen ($z = 11$) schon kleiner ist als die Neigung der Geraden (10), weil alle B_p negativ sind.¹⁾

Unter diesen Umständen war schon von vornherein keine bessere Übereinstimmung zu erwarten als die Debyesche „ungestörte“ Formel (10) für $p_1 = 3$ ergibt. Tab. IV und Fig. 2 zeigen, daß von Übereinstimmung überhaupt keine Rede sein kann, solange man an der wohl ziemlich gerechtfertigten Forderung:

$$(11) \quad p_1 + p_2 = 10$$

festhält. Es sind darum noch einige andere Kombinationen wiedergegeben, die im näheren Bereiche der beobachteten

1) P. Debye, l. c. p. 280.

Werte liegende Δ -Werte ergeben. Die scheinbar gute Übereinstimmung von $p_1 = 3$, $p_2 = 1$ ist aber sofort begreiflich, wenn man bedenkt, daß die kleinste Elektronenzahl im L -Ring naturgemäß die geringsten Abweichungen von der Debye'schen Annahme $p_1 = 3$, $p_2 = 0$ ergeben muß. Bei höheren Ordnungszahlen werden aber die $(-\Delta)$ -Werte zu klein, und diese Fehler würden bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektur noch vergrößert werden. Unter der bisherigen

Tabelle IV.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ berechnet nach (9)						$-\Delta$ ber. n. (10) $p_1 = 3, p_2 = 0$
		$p_1 = 2$ $p_2 = 8$	$p_1 = 3$ $p_2 = 7$	$p_1 = 4$ $p_2 = 6$	$p_1 = 3$ $p_2 = 8$	$p_1 = 3$ $p_2 = 6$	$p_1 = 3$ $p_2 = 1$	
11	14,52	3,16	14,05	27,55	14,47	13,95	15,21	16,2
13	17,7	2,52	15,61	31,62	15,91	15,54	17,73	19,2
15	21,0	1,62	16,76	35,47	17,06	16,74	20,21	22,1
17	23,3	0,50	17,82	39,19	17,98		22,68	25,0
19	26,7	-0,78	18,67					27,9

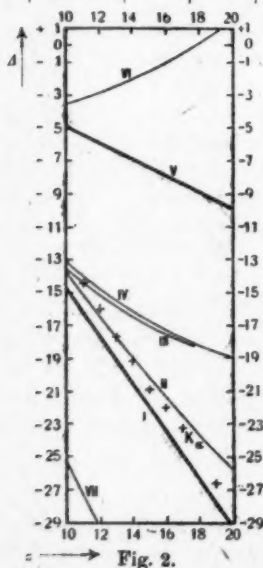


Fig. 2.

- I: $p_1 = 3, p_2 = 0$; II: $p_1 = 3, p_2 = 1$;
 III: $p_1 = 3, p_2 = 8$; IV: $p_1 = 3, p_2 = 7$;
 V: $p_1 = 2, p_2 = 0$; VI: $p_1 = 2, p_2 = 8$;
 VII: $p_1 = 4, p_2 = 8$.

Annahme über die Anfangsbahn ergibt sich also für K_0 keine brauchbare Darstellung.

Die Berechnung der der Tab. IV zugrunde liegenden Werte von ν/R geschah auf folgende Weise: Da durch die Störungen die Radien der z. B. für den Anfangszustand (gesprengter K -Ring) in Betracht kommenden Kreise einflußt werden, mußte zuerst das Verhältnis derselben bestimmt werden, weil dieses für die Berechnung der radialen Störungskomponenten nach (3) und (4) erforderlich ist. Nach den Debye'schen Formeln sind diese Radien bei Berücksichtigung der Störungen durch folgende Gleichungen bestimmt:

Gesprenchter K -Ring:

$$\frac{e^2}{a_1'} = \left[z - S_{p_1-1} - Q\left(\frac{a_1'}{a_2}\right) - p_2 \cdot Q\left(\frac{a_1'}{a_{II}}\right) \right] \cdot 2 h R,$$

Anfangsbahn von K_a :

$$\frac{e^2}{a_2} = \frac{1}{4} \left[z - (p_1 - 1) Q\left(\frac{a_2}{a_1'}\right) - p_2 \cdot Q\left(\frac{a_2}{a_{II}}\right) \right] \cdot 2 h R,$$

L -Ring:

$$\frac{e^2}{a_{II}'} = \frac{1}{4} \left[z - S_{p_2} - (p_1 - 1) Q\left(\frac{a_{II}'}{a_1'}\right) - Q\left(\frac{a_{II}'}{a_2}\right) \right] \cdot 2 h R.$$

Setzt man

$$\kappa = \frac{a_1'}{a_2}; \quad \lambda = \frac{a_2}{a_{II}'}$$

und dividiert die zweite Gleichung durch die erste und die dritte Gleichung durch die zweite, so ergibt sich:

$$(12) \quad \begin{cases} \kappa = \frac{1}{4} \cdot \frac{\kappa - (p_1 - 1) \cdot Q\left(\frac{1}{\kappa}\right) - p_2 Q(\lambda)}{\kappa - S_{p_1-1} - Q(\kappa) - p_2 Q(\kappa\lambda)}, \\ \lambda = \frac{\kappa - S_{p_2} - (p_1 - 1) Q\left(\frac{1}{\kappa\lambda}\right) - Q\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{\kappa - (p_1 - 1) Q\left(\frac{1}{\kappa}\right) - p_2 Q(\lambda)}. \end{cases}$$

Nun wurde mit Hilfe der Formeln (4) und (4a) eine Tafel der Größen Q berechnet¹⁾ und damit κ und λ aus (12) durch sukzessive Approximation und Interpolation bestimmt. Dabei zeigte sich, daß der Einfluß der einquantigen Elektronen sehr gering ist, wodurch sich seine Vernachlässigung rechtfertigt. Infolgedessen konnte auch für den Normalzustand mit einer für den orientierenden Zweck der Tab. IV hinreichenden Genauigkeit (es sind höchstens die Zehntel noch als unsicher zu bezeichnen) von der Berücksichtigung der gegenseitigen Störungen des K - und L -Ringes abgesehen werden. Im wesentlichen war also nur das Radienverhältnis λ zwischen der Anfangsbahn und dem L -Ring maßgebend; war dieses Verhältnis einmal gefunden, so ergab sich daraus $Q(\lambda)$ und $Q(1/\lambda)$, so daß die Berechnung von Δ mit Hilfe der der Gleichung (9) zugrunde liegenden Formeln erfolgen konnte.

1) Diese Tafel ist in der gleichzeitig erscheinenden Arbeit: A. Smeekal, Wien. Ber. IIa, 127. 1918, enthalten. — Eine Zusammenstellung einiger Werte von $Q(\kappa)$ findet sich bei Bohr, l. c. p. 485; doch fehlt dort das negative Vorzeichen von $Q(a)$ für $a < 45^\circ$.

§ 4. Obwohl die Emission einer Spektral- oder Röntgenlinie bei strenger Berücksichtigung aller Störungen stets einen Sprung sämtlicher Elektronen des Atoms in neue Bahnen bedeutet, wurden die Energieverhältnisse, gegenüber dem störungslosen Falle, unter der bisherigen Annahme (8) nur durch die Störungsglieder verschoben. Anders jedoch, wenn man versuchsweise den zweiquantigen Kreis *außerhalb* des L -Ringes als Anfangsbahn von K_α erklärt. Denn dann ist gegenüber dem störungslosen Fall auch die Zahl der Elektronen verändert, die den Kern gegen den L -Ring und die Anfangsbahn abschirmen. Für die Energien der beiden Zustände ergibt sich jetzt wieder unter Benutzung der Bezeichnungen (7) und Vernachlässigung der Wirkung des inneren Ringes:

$$\begin{cases} \frac{W_I}{hR} = p_1(z - S_{p_1})^2 + \frac{p_1}{4}(z - p_1 - S_{p_1})^2, \\ \frac{W_{II}}{hR} = (p_1 - 1)(z - S_{p_1-1})^2 + \frac{p_1}{4}(z - p_1 + 1 - S_{p_1} + \epsilon)^2 \\ \quad + \frac{1}{4}[z - p_1 + 1 - p_2(1 + \eta)]^2 \end{cases}$$

und daraus folgt mit Hilfe der Bohrschen Frequenzbedingung

$$(13) \quad \begin{cases} A = \frac{\nu}{R} - \frac{3}{4}z^2 \\ = \left[B_{p_1} + \frac{p_1}{2}(\eta - \epsilon) \right] z + \left[C_{p_1} - \frac{p_1 p_2}{2}(\eta - \epsilon) \right. \\ \quad \left. - \frac{p_2}{4}\{(1 + \epsilon)^2 + p_2(1 + \eta)^2\} + \frac{p_2}{2}\{S_{p_1}(1 + \epsilon) + 1 + \eta\} \right]. \end{cases}$$

B_{p_1} und C_{p_1} haben wieder dieselbe Bedeutung wie in (9) und (10). Die Diskussion des letzten Gliedes von (13) ergibt bei Berücksichtigung von (5a) und der allgemein gültigen Ungleichung

$$p \geq 2S_p + 1$$

(vgl. auch Tab. II), daß C_{p_1} um eine wesentlich positive Größe vermindert wird, während B_{p_1} um eine solche zunimmt. Der Verlauf von (13) wird also ähnlich dem von (9) sein, so daß wegen der allzu geringen Neigung eine Übereinstimmung jedenfalls nicht zu erwarten ist. Tab. V enthält einige Werte von A für die hier allein in Betracht kommende Kombination $p_1 = 3$, $p_2 = 7$, die in Fig. 3 (Kurve IV) graphisch dar-

gestellt sind. a_2/a_{II} bedeutet das Radienverhältnis der Anfangsbahn und des L -Ringes. Die nächstgünstigere Kombination, für die $p_1 + p_2 = 10$ ist, ist $p_1 = 2$, $p_2 = 8$; hier ergibt sich z. B. für $z = 15$, $\Delta = -9,0$.

Tabelle V.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ ber. n. (13)	$\frac{a_2}{a_{II}}$
11	14,52	18,55	4,041
13	17,7	21,0	2,732
15	21,0	23,1	2,265
17	23,8	25,2	2,020
19	26,7	26,8	1,867

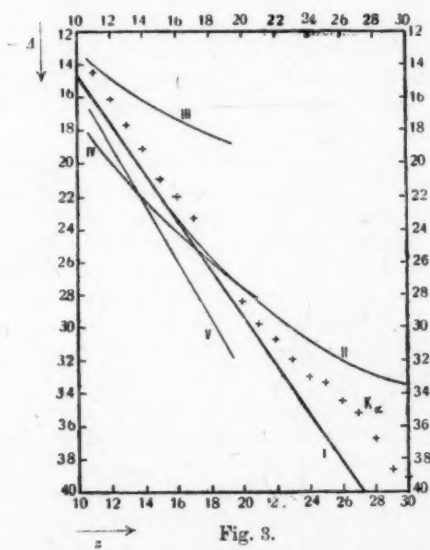


Fig. 3.

- I: $p_1 = 3$; $p_2 = 0$. Ungestörte Gerade nach Debye.
 II: $p_1 = 3$; $p_2 = 0$. Relativistisch korrigierte Kurve nach Debye.
 III: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Berücksichtigung der Störung. Anfangsbahn zwischen Ring I und Ring II.
 IV: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Berücksichtigung der Störung. Anfangsbahn zwischen Ring II und Ring III.
 V: $p_1 = 3$; $p_2 = 7$. Der L -Ring steht senkrecht auf dem K -Ring.

Wie die Radienverhältnisse a_2/a_{II} zeigen, befindet sich die hier angenommene Anfangsbahn schon sehr nahe an den äußeren „optischen“ Elektronen. Wenn man annimmt, daß diese Elektronen sich auch in der durch den K -Ring definierten Ebene bewegen (was aber vermutlich nicht zutreffen wird), so kann man die durch sie verursachten Störungen auch noch in der hier befolgten Weise berücksichtigen. Da es sich hier wieder um die Störung eines Kreises durch einen äußeren Elektronenring handelt, so muß der Effekt derselbe sein wie früher in § 3, so daß die systematischen Abweichungen, die (13) ergibt, noch vergrößert würden. Nimmt man z. B. für $z = 15$, unter der Voraussetzung $p_1 = 3$, $p_2 = 7$, einen dreiquantigen äußeren Ring von 5 Elektronen an, so ergibt sich $\Delta = -23,0$, für einen zweiquantigen Ring (analog Vegards L -Ring) $\Delta = -22,6$. Natürlich hängt diese Störung besonders stark von der Ordnungszahl ab. Bei Natrium ($z = 11$), wo nur 1 Elektron diesen äußeren zweiquantigen Ring darstellen müßte, verändert sie den in Tab. V angegebenen Wert fast unmerklich.

Die Annahme, daß die Anfangsbahn von K_α noch außerhalb des den L -Ring umgebenden nächsten Ringes gelegen sei, würde im Falle niedriger Ordnungszahlen ($z = 11$ bis $z = 18$) das in ihr kreisende Elektron bereits auf die Atomoberfläche versetzen. Es zeigt sich aber, daß dies die Δ -Werte noch verschlechtert. So ergibt sich z. B. für $z = 15$, $p_1 = 3$, $p_2 = 7$ und einen äußeren zweiquantigen Ring von 5 Elektronen $\Delta = -24,95$, für einen einquantigen äußeren Ring $\Delta = -34,2$. Für einen dreiquantigen äußeren Ring folgt bei $z = 15$ der mit den Beobachtungen gut zusammenfallende Wert $\Delta = -20,3$; dagegen weicht der für $z = 18$ berechnete Wert $\Delta = -18,6$ schon weit von den Messungen ab.¹⁾

§ 5. Durch die vorangehenden, vor allem quantitativ gestützten Betrachtungen kann die Unmöglichkeit als erwiesen angesehen werden, die K_α -Linie unter der Debye-Vegardschen Annahme $p_1 = 3$, $p_2 = 7$ darzustellen, wenn man außerdem noch voraussetzt, daß K - und L -Ring in eine Ebene fallen. Es erhebt sich daher die Frage, wie man auch bei Berück-

1) Für $z = 18$ fehlt zwar die Messung; jedoch ergibt sich durch Interpolation, daß der beobachtete Wert von Δ bei etwa $-25,0$ liegen würde.

sichtigung der Störungen zu einer richtigen Darstellung von K_α auf Grund der Debyeschen Anschauungsweise kommen kann. Den Sommerfeldschen Vorschlag, „Ladungen räumlich in der Nähe des Kernes ober- und unterhalb der Äquatorebene (der Ebene des K -Ringes) anzuordnen“ und so „von der Planimetrie zur Stereometrie des Atominneren zu schreiten“¹⁾, haben wir hier nicht verfolgt, da wir im Anschlusse an Debye und Vegard die Existenz eines ungeteilten, vollständigen L -Ringes aufrecht zu erhalten strebten.

Wie steht es aber mit der einfachen Annahme, daß der L -Ring eine gegen die K -Ringebene quantenmäßig bestimmte Neigung besitzt? Nach der Sommerfeldschen Theorie der Spektrallinien²⁾ kann ein auf einem zweiquantigen Kreise den H -Kern umlaufendes Elektron sich in zwei zu einer ausgezeichneten Ebene geneigten Bahnebenen bewegen: entweder unter einer Neigung von 60° oder senkrecht zu ihr. Wir haben daher im folgenden den einfachsten Fall — *senkrechte Stellung des L -Ringes zum K -Ring* — durchgerechnet und teilen das Resultat unter allem Vorbehalt mit, um jedenfalls darauf hinzuweisen, daß sich hier vielleicht ein gangbarer Ausweg bietet. Dabei sehen wir sowohl von den magnetischen Verhältnissen wie von der Relativitätskorrektion ab, obwohl das erstere hier kaum noch gestattet ist.³⁾ Solange

1) A. Sommerfeld, l. c. p. 180.

2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51. p. 1. § 7. 1916.

3) In der Theorie des Zeemaneffektes (A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. 17. p. 491. § 7. 1916) stellt sich nämlich heraus, daß die geneigte Bahnebene, wenn die ausgezeichnete Richtung durch ein Magnetfeld gegeben ist, eine Präzessionsbewegung von konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Richtung des Feldes ausführt. Nun erzeugt der K -Ring tatsächlich ein magnetisches Feld, dessen Richtung senkrecht auf seiner Ebene steht, so daß es nicht undenkbar wäre, daß der ganze L -Ring eine Präzessionsbewegung bzw. eine Drehung um das Lot zur Ebene des K -Ringes ausführt, wenn man sich letztere festgehalten denkt. Auf diese Weise würde man also im Mittel eine symmetrische Anordnung von Ladungen ober- und unterhalb der Äquatorebene erzielen, ohne dabei auf die Ringstruktur verzichten zu müssen. Allerdings besitzt der L -Ring auch ein magnetisches Feld, das die ganze Erscheinung wesentlich kompliziert. Die genaue Untersuchung, ob eine solche Anordnung überhaupt existieren kann und stabil ist (oder wenigstens quantentheoretisch stabil, wie das Wasserstoffmolekül), muß einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

jedoch das Modell noch nicht sichergestellt ist, dürfte wohl eine orientierende Untersuchung hinreichend sein.

Die Berechnung der elektrischen Störungen erfolgt wieder ganz ähnlich wie in § 2, nur daß das Potential der Kräfte, die zwei starre, konzentrische, aber unter dem Winkel ϑ geneigte Kreise mit den Radien a_1 und a_2 aufeinander ausüben, jetzt durch ein Doppelintegral gegeben wird. Denkt man sich beide Kreise gleichmäßig mit der Ladung $(-e)$ belegt, so ist das Potential:

$$\Phi = \frac{e^2}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{d\alpha d\beta}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 - 2a_1 a_2 \cos \varphi}},$$

wo

$$\cos \varphi = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta \cos \vartheta.$$

Für

$$\vartheta = \frac{\pi}{2}$$

ist

$$(14) \quad \cos \varphi = \cos \alpha \cos \beta.$$

Wenn wir

$$(15) \quad x = \frac{a_1}{a_2}$$

und $a_1 < a_2$ voraussetzen, so können wir das Doppelintegral nach Potenzen von x mit Kugelfunktionenkoeffizienten entwickeln. Dann ergibt sich für die radialen Störungskomponenten, die wegen der senkrechten Lage allein in Betracht kommen:

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial \Phi}{\partial a_1} &= \frac{e^2}{a_1^2} Q_n(x) = -\frac{e^2}{a_1^2} \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi [x^2 \cdot P_1(\cos \varphi) + 2x^3 P_2(\cos \varphi) \\ &\quad + \dots + (m-1)x^m \cdot P_{m-1}(\cos \varphi) + \dots] d\alpha d\beta, \\ -\frac{\partial \Phi}{\partial a_2} &= \frac{e^2}{a_2^2} Q_n\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{e^2}{a_2^2} \cdot \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi [P_0(\cos \varphi) + 2x P_1(\cos \varphi) \\ &\quad + \dots + (m+1)x^m \cdot P_m(\cos \varphi) + \dots] d\alpha d\beta. \end{aligned} \right.$$

Wegen

$$\int_0^\pi \int_0^\pi P_{2n-1}(\cos \alpha \cos \beta) d\alpha d\beta = 0; \quad \frac{1}{\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi P_{2n}(\cos \alpha \cos \beta) d\alpha d\beta = P_{2n}^2(0)$$

und mit der Abkürzung

$$c_n = P_{2n}^2(0) \quad [\text{vgl. (6)}]$$

ergibt sich

$$(16) \quad Q_s(x) = - \sum_{n=1}^{\infty} 2n c_n \cdot x^{2n+1},$$

$$(16a) \quad Q_s\left(\frac{1}{x}\right) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) c_n \cdot x^{2n};$$

infolgedessen ist stets

$$(17) \quad Q_s(x) > 0; \quad Q_s\left(\frac{1}{x}\right) < 1.$$

Es ist bemerkenswert, daß

$$Q_s\left(\frac{1}{x}\right)$$

innerhalb eines ziemlich beträchtlichen Intervalls (zumindest von $x = 0,640$ bis $x = 0,850$) durch eine lineare Funktion von x

$$Q_s\left(\frac{1}{x}\right) = -0,3 \cdot x + 1,072$$

auf drei Dezimalstellen genau dargestellt werden kann.

Wir nehmen also an, daß der L -Ring senkrecht zu der Ebene des K -Ringes steht, und daß die in dieser Ebene liegende Anfangsbahn von K_a durch den zweiquantigen Kreis innerhalb des L -Ringes approximiert werden kann. Das Radienverhältnis

$$x = \frac{a_s}{a_{II}}$$

kann für jede einzelne Ordnungszahl, ähnlich wie in § 3 erwähnt wurde, durch sukzessive Approximation bestimmt werden. In Tab. VI sind einige der berechneten Δ -Werte und die zugehörigen Radienverhältnisse x angegeben unter der Voraussetzung $p_1 = 3$, $p_2 = 7$. Die Abweichungen sind zwar ziemlich beträchtlich (was aber in Anbetracht der gemachten Vernachlässigungen zu erwarten war), dafür verlaufen sie aber, wie man aus der graphischen Darstellung (Fig. 3, Kurve V) entnehmen kann, *fast streng linear*. In Fig. 3 sind, um einen Vergleich zu ermöglichen, außer der Debyeschen Darstellung von K_a mit und ohne Relativität die nach (9) und (18) sowie nach der jetzigen Auffassung berechneten Kurven eingezeichnet. Während die Störungen

Tabelle VI.

z	$-\Delta$ beob.	$-\Delta$ ber.	$\frac{a_2}{a_{II}}$
11	14,52	17,11	0,677
13	17,7	20,6	0,745
15	21,0	24,0	0,793
17	23,3	27,6	0,825
19	26,7	31,1	0,850

bei der ebenen Anordnung, schon bevor sich der Einfluß der Relativitätskorrektur geltend macht, eine ganz unzulässige Krümmung der Kurvenbilder zur Folge haben, lassen sich die Δ -Werte der Tabelle VI mit großer Genauigkeit durch eine Gerade wiedergeben, welche eine stärkere Neigung als die Debyesche Gerade besitzt. Diese letztere Tatsache ist aber auch von wesentlicher Bedeutung. Während nämlich die Debyesche Darstellung mit Relativität (Kurve II) von $z = 19$ ab lauter positive Abweichung ergibt, würde jetzt bei Berücksichtigung der Relativitätskorrektur das Minimum der relativistischen Kurve tiefer zu liegen kommen und dadurch eine bessere Darstellung für hohe Ordnungszahlen, vor allem aber für den Bereich $z = 19$ bis $z = 30$, ermöglichen. Vielleicht ist daher die Hoffnung berechtigt, bei genauerer Durchrechnung des Modelles einen besseren Anschluß an die Beobachtungen gewinnen zu können, der zugleich den vorhandenen Störungen Rechnung trägt. *Jedenfalls ist aber gezeigt, daß die vorgeschlagene räumliche Anordnung qualitativ richtigere Ergebnisse liefert als die zuerst besprochene ebene Anordnung.*

Wenn man die Rechnung unter der Voraussetzung $p_1 = 2$, $p_2 = 8$ und unter Annahme der gleichen zweiquantigen Anfangsbahn durchführt, ergibt sich für $z = 15$, $\Delta = -9,9$, woraus man ersieht, daß sich hier kein Anlaß für die Bevorzugung dieser Elektronenzahlen für den K - und L -Ring ergeben kann. Die Annahme einer Anfangsbahn von K_2 in der K -Ebene, aber mit größerem Radius als dem des L -Ringes, ergibt für $z = 15$, $p_1 = 3$, $p_2 = 8$, $\Delta = -25,35$, so daß auf diesem Wege jedenfalls keine Verbesserung der Δ -Werte zu erzielen ist.

Daß die Störungen bei der räumlichen Anordnung die in Fig. 3 ersichtlichen Abweichungen von der Debyeschen ungestörten Darstellung ergeben müssen, läßt sich auch all-

gemein auf Grund der Gleichung (9) einsehen. Wegen (17) kann man ähnlich wie in (7)

$$Q_s(x) = -\varepsilon_s; \quad Q_s\left(\frac{1}{x}\right) - 1 = \eta_s$$

setzen, wobei ε_s und η_s aber jetzt *negative* Größen bedeuten. Aus den Entwicklungen (16) und (16a) ergibt sich dann

$$\varepsilon_s = \sum_{n=1}^{\infty} 2n c_n \cdot x^{2n+1}; \quad \eta_s = \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) c_n \cdot x^{2n}.$$

Es ist also

$$\eta_s - \varepsilon_s < 0.$$

ε_s und η_s haben analoge Bedeutung wie ε und η in (9). Man sieht also, daß der Koeffizient von z verkleinert wird, daß die Neigung der Kurve daher größer geworden ist, weil ja B_{s1} stets negativ ist. Über das zweite Glied auf der rechten Seite von (9) läßt sich hingegen allgemein keine Aussage machen.

Wir haben uns im vorstehenden darauf beschränkt, den Einfluß der Störungen auf Grund der Debyeschen Anschauungsweise über den Emissionsvorgang von K_α klarzustellen und dabei gefunden, daß die daraus gefolgerten Abweichungen bei der ebenen Anordnung mit den Messungen völlig unvereinbar sind. Infolgedessen waren wir genötigt, eine räumliche Anordnung in Vorschlag zu bringen, die wenigstens qualitativ richtige Abweichungen zu geben imstande ist. Verzichtet man hingegen auf die Debyeschen Vorstellungen, so können sich die Verhältnisse natürlich ganz anders gestalten. Wenn man etwa, im Sinne der älteren Kosselschen Anschauungsweise sich die Linien durch Sprung des abgesprengten Elektrons *von Ring zu Ring* erzeugt denkt, so werden, soweit sich übersehen läßt, hier die von den Störungen bedingten Abweichungen quantitativ viel geringer ausfallen.¹⁾ Doch kann vielleicht auch hier die Annahme einer quantenmäßigen Neigung des L -Ringes gegen die K -Ringebene mit ihren Konsequenzen für das Atommodell von Nutzen sein.

Mit weiteren Untersuchungen, die besonders die anderen Linien der K -Serie und die L - und M -Serie betreffen, sind wir zurzeit beschäftigt.

Berlin, im März 1918.

1) Vgl. dazu A. Smekal, l. c.

(Eingegangen 6. Mai 1918.)

Anmerkung bei der Korrektur.

Mit dem gleichen Thema befassen sich zwei soeben erscheinende Arbeiten von A. Sommerfeld und J. Kroo (Phys. Zeitschr. **19**. p. 297 und 307. 1918). Speziell die Sommerfeldsche Arbeit hat mit der unsrigen manche Berührungspunkte. Allerdings stimmen wir in der Auffassung der Debyeschen Theorie der K_α -Linie nicht mit Sommerfeld überein. Während nämlich Sommerfeld (l. c. p. 299, Spalte 1 unten) die zweiquantige Anfangsbahn des einzelnen springenden Elektrons bei Debye *für den L-Ring erklärt*, sind wir der Ansicht, daß — nach Debyes Theorie — *diese Anfangsbahn zwischen dem einquantigen K-Ring und einem zweiquantigen, mehrfach besetzten L-Ring liegt*. Wäre nämlich die Anfangsbahn des einzelnen Elektrons der L-Ring selbst, so müßte im Endzustand, der nach Debyes Auffassung der „normale Zustand“ ist, der L-Ring *leer* sein. Das aber scheint uns, in Hinsicht auf die Entstehung der L-Serie, nicht zugänglich zu sein. Die Sommerfeldsche Auffassung, der auch Herr Kroo sich anschließt, nach der der Sprung des Elektrons *von Ring zu Ring* stattfindet, scheint uns — im Gegensatz zu Debyes Vorstellung — dem spezifisch Kosselschen Ideenkreis anzugehören.

3. Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien im Hinblick auf das Himmelslicht: von F. v. Hauer.

Als Ursache für die Entstehung des Himmelslichtes und seiner komplizierten Polarisationsverhältnisse wird vor allem die Zerstreuung des Sonnenlichtes an den Luftmolekeln angesehen. Diese führt nach Rayleigh¹⁾ dazu, daß ein einfallender Lichtstrahl so zerstreut wird, daß die Intensität des in der Richtung φ zum einfallenden Strahl abgelenkten Lichtes, wenn J_0 die einfallende Intensität ist, proportional wird zu

$$J \sim J_0 (1 + \cos^2 \varphi) / \lambda^4 \quad (\lambda = \text{Wellenlänge}).$$

Die Größe der Polarisation, d. h. die Intensität des polarisierten Lichtanteiles geteilt durch die Gesamtintensität in der betreffenden Richtung, soll dabei gegeben sein durch

$$P = \frac{1 - \cos^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi}.$$

Daneben²⁾ ist natürlich auch die Zerstreuung bzw. Reflexion und Brechung an *allen* in der Atmosphäre vorhandenen optischen Inhomogenitäten in Rechnung zu ziehen, dabei außer denen, die im Sinne der Rayleighschen Theorie klein gegen den Kubus der Lichtwellenlänge sind, auch solche, die groß gegen λ^3 oder eventuell von der gleichen Größenordnung sind, also vor allem Wassertropfen und Staub, sowie Stellen von Temperatur- und Dichteschwankungen, kurz allen Stellen, an denen der Brechungsexponent verschiedene Werte durchläuft. Bei Temperatur- und Dichteschwankungen muß sowohl an Übergänge zwischen den verschiedenen Schichten der Atmosphäre

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 41. p. 107 u. 274. 1871 sowie 12. p. 81. 1881.

2) Als zusammenfassende Darstellungen des ganzen Gebietes: Pernter-Exner, Meteorologische Optik, und Busch u. Jensen, Tatsachen und Theorien der atmosphärischen Polarisation.

gedacht werden als auch an die in jedem Gase vorhandenen spontanen Schwankungen infolge der thermischen Agitation. Ferner kann Fluoreszenzlicht vorhanden sein, und die sich aus allen diesen Faktoren ergebende Zerstreuung der Sonnenstrahlung in der Atmosphäre kann durch Absorption (Eigenfarbe) oder besonders durch sekundäre Zerstreuung, d. h. durch Zerstreuung des vom übrigen Himmel sowie von der Erdoberfläche kommenden Lichtes beträchtlich geändert werden. Das von anderen Himmelskörpern kommende Licht (Mond, Sterne, Zodiakallicht) dürfte wahrscheinlich keine hervorragende Rolle spielen.

Die von der Rayleighschen Theorie geforderten Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse können, wie kürzlich Born¹⁾ gezeigt hat, durch aus der Anisotropie der Molekel geforderte Kreiselbewegungen Abweichungen erleiden, so daß auch senkrecht zu der Richtung des einfallenden Strahles keine vollständige Polarisation vorhanden ist, wie sie sich aus obiger Formel für P ergäbe.

Es müssen zunächst die Gesetze aller dieser Erscheinungen festgestellt sein, um zu einer völligen Klarlegung zu gelangen; aber auch dann wird wohl eine eindeutige Lösung, d. h. eine Entscheidung, wieviel jeder einzelne dieser Faktoren tatsächlich zur Entstehung des Himmelslichtes beiträgt, schwer möglich sein.

Die zahlreichen, sowohl am Himmelslichte als auch im Laboratorium mit künstlich erzeugten trüben Medien vorgenommenen Messungen der *Intensität* des abgebeugten Lichtes²⁾ (bezogen auf das einfallende als Funktion der Wellenlänge) haben gezeigt, daß einerseits die Zerstreuung des Lichtes an Teilchen, die klein sind gegen die Lichtwellenlänge, in bezug auf ihre Intensität der Rayleighschen Theorie folgt, und daß andererseits eine derartige Zerstreuung die *Hauptursache* für die Entstehung des Himmelslichtes bildet. Es wäre hierbei die Frage zu erwägen, ob nicht die in der Atmosphäre vorhandenen Ionen eine besondere Rolle spielen.

Über die Lichtzerstreuung an Teilchen, deren Durchmesser von der Größenordnung der Wellenlänge sind, liegen

1) M. Born, Ber. d. D. Physik. Ges. 19. p. 143. 1917 u. 20. p. 16. 1918.

2) Vgl. die zitierten ausführlichen Zusammenfassungen.

eine Reihe von Untersuchungen vor, die sich mit dem an einzelnen kolloidalen Teilchen abgelenkten Lichte befassen (vgl. unter anderem besonders die Theorie von Mie).¹⁾ Diese sowie auch eine aus den letzten Jahren stammende Berechnung Rayleighs²⁾ können uns aber in Hinsicht auf das Himmelslicht wenig helfen, da die Zusammensetzung des abgelenkten Lichtes hier natürlich wesentlich von dem für die Größe der Teilchen herrschenden Verteilungsgesetz abhängt, das uns völlig unbekannt ist. Es kann aber wohl angenommen werden, daß derartige Teilchen in der Atmosphäre sehr selten sind, zumal so kleine Wassertröpfchen wegen der bei der stark gekrümmten Oberfläche hohen Dampfspannung rasch verdampfen müßten. Über die *Polarisation* des an Teilchen von der Größenordnung der Lichtwellenlängen abgelenkten Lichtes liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor (außer dem wenigen weiter unten, p. 150, Gesagten). Einer ausführlichen Behandlung zugänglich wären vielleicht die aus den spontanen Dichteschwankungen in der Luft sich ergebenden Inhomogenitäten.³⁾ Soweit die Ausdehnung derselben klein gegen die Wellenlänge ist, gilt auch für sie das Rayleighsche Zerstreuungsgesetz.

Warum auch in neuerer Zeit gelegentlich noch ein Zerstreuungsgesetz angenommen wird, bei dem die Intensität des abgelenkten Lichtes proportional zu λ^{-2} wäre, wie sie aus der alten, längst widerlegten Wasserbläschentheorie von Clausius gefolgert wurde, ist mir nicht recht verständlich.⁴⁾ Die bisherigen, allerdings noch nicht abschließenden Ergebnisse hierüber scheinen die Annahme jedenfalls nicht zu rechtfertigen.⁵⁾ Es ist bei Zerstreuung an groben Teilchen, deren Dimensionen groß gegen die Wellenlänge sind, zu unterscheiden, ob diese auf Flächen, deren Länge und Breite groß gegen die Wellenlänge sind, nur Unebenheiten kleiner als die Wellenlänge haben, oder ob jedes Teilchen unregelmäßig, wie

1) J. Mie, Ann. d. Phys. 25. p. 377. 1908.

2) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 90. p. 219. 1914.

3) Ann. d. Phys. 25. p. 205. 1908.

4) Vgl. Busch u. Jensen, l. c. In den diesbezüglichen Arbeiten von Clausius ist das Gesetz nicht ausgesprochen (Clausius, Ann. d. Phys. 62. p. 294. 1847; 76. p. 161. 1849; 78. p. 543. 1853).

5) Vgl. besonders J. Stark, Ann. d. Phys. 62. p. 353. 1897 u. Compan, C. R. 128. p. 1226. 1899. Weitere Untersuchungen hierüber sind im hiesigen Institut im Gange.

ein Haufen kleinerer Teilchen, geformt ist. Im ersten Falle wird es spiegelnde Reflexion zeigen, im zweiten diffuse. Die Lichtzerstreuung an diffus reflektierenden Teilchen bzw. Flächen ist in neuerer Zeit von Dimmer¹⁾ und Navrat²⁾ studiert worden. Es muß darnach angenommen werden, daß die Anwesenheit grober Teilchen vermindern auf die Polarisation des Himmelslichtes einwirkt.

Für die Möglichkeit der Zumischung von Luminiszenzlicht zum Himmelslicht scheinen mir besonders die auch bei reiner Atmosphäre stets niedrigen Polarisationswerte am Himmel zu sprechen. Auf die Farbe des Himmelslichtes kann auch die Absorption der Luft einen Einfluß haben, besonders die blaue Farbe des Ozons³⁾; freilich kann dieser Einfluß nur untergeordneter Natur sein, denn die Sonne selbst erscheint ja nicht blau. Der Einfluß der sekundären Zerstreuung auf die Polarisation wurde vor kurzem von F. Ahlgrimm⁴⁾ studiert (dort auch ausführliche Literaturangaben). In bezug auf die Farbe, d. h. die spektrale Intensitätsverteilung, meinte Nichols⁵⁾ im Himmelslichte das Chlorophyllspektrum als Folge des an der Erdoberfläche reflektierten und in der Luft sekundär zerstreuten Lichtes nachweisen zu können. Er beobachtete nämlich das Spektrum des Himmelslichtes bei beleuchteter und bei beschatteter Landschaft und trug das Verhältnis der Intensitäten als Funktion der Wellenlänge auf. Die so erhaltene Kurve zeigte dann ein Maximum bei $0,625 \mu$ und ein Minimum bei $0,525 \mu$; das Maximum soll mit der Stelle größter Durchlässigkeit im Spektrum des Chlorophylls und das Minimum mit einem der stärksten Absorptionsbänder zusammenfallen. In der folgenden Tabelle gebe ich Messungen von Engelmann⁶⁾ wieder über die Durchlässigkeit lebender

1) G. Dimmer, Wiener Ber. 117. IIa. p. 913. 1908; 119. p. 1073. 1910; 120. p. 283 u. 973. 1911.

2) V. Navrat, Wiener Ber. 120. IIa. p. 1229. 1911; 121. p. 1289. 1911.

3) Neuerdings Pring, Proc. Roy. Soc. 90. p. 216. 1914, woselbst weitere Literatur.

4) F. Ahlgrimm, Zur Theorie der atmosphärischen Polarisation. Kieler Diss. 1915.

5) E. L. Nichols, Phys. Rev. 26. p. 497. 1908.

6) Th. W. Engelmann, Botanische Zeitung 1887; der Botaniker Hr. Prof. Ursprung hatte die Güte, mich auf diese Messungen hinzuweisen. Weitere Angaben vgl. Kayzers Handbuch der Spektroskopie, Bd. 4.

Blätter (1. Blätter von Festuca, 2. Blätter von Hedera); angegeben ist dabei der Quotient der durchgelassenen Intensität durch auffallende $\times 100$.

λ in μ	1.	2.	λ in μ	1.	2.
0,71	65	64	0,56	48,5	43,3
0,69	30	34,4	0,55	50,0	45,6
0,68	12,5	—	0,54	50,0	44,4
0,675	9,2	11,1	0,53	48,5	42,2
0,67	10,5	—	0,52	37,0	35,0
0,66	17,5	21,1	0,51	24,5	26,7
0,65	22,5	26,7	0,50	15,5	12,8
0,64	29,8	33,3	0,49	11,0	9,0
0,63	29,0	31,1	0,48	10,5	10,0
0,62	33,5	35,6	0,47	8,0	8,3
0,61	33,5	36,1	0,46	9,0	7,8
0,60	39,0	40,0	0,45	8,5	7,2
0,59	37,0	36,0	0,44	7,5	5,0
0,58	41,5	37,7	0,43	6,5	4,5
0,57	47,5	41,7			

Demnach ist bei $\lambda = 0,525 \mu$ kein Minimum der Durchlässigkeit; die Stelle ist vielmehr in der Nähe des Maximums. Andererseits ist bei $\lambda = 0,625 \mu$ kein Maximum der Durchlässigkeit. Nun werden allerdings über das Absorptionsspektrum des Chlorophylls sehr verschiedene Angaben gemacht, die zum großen Teil darauf zurückzuführen sind, daß dabei verschiedene Stoffe untersucht wurden (nach Extraktion aus dem Blatte). Deshalb wurden hier Messungen, die am lebenden Blatte selbst gemacht sind, wiedergegeben. Von Nichols selbst sind in einer früheren Veröffentlichung¹⁾ (gemeinsam mit E. Meritt) Messungen an einem alkoholischen Blattextrakt gegeben, die zwar ein wesentlich anderes Bild geben (wohl aus obgenannten Gründen), aber doch auch nicht die größte Durchlässigkeit und ein starkes Absorptionsband an den angegebenen Stellen zeigen. Es muß demnach das behauptete Auftreten des Chlorophyllspektrums im Himmelslichte als nicht erwiesen bezeichnet werden.

Es hat nun Pernter²⁾ schon im Jahre 1901 einen neuen Weg für das Studium der Frage nach der Entstehung des Himmelslichtes gewiesen, indem er untersuchte, ob in künstlich hergestellten trüben Medien die Polarisation in den ein-

1) E. L. Nichols u. E. Meritt, Phys. Rev. 19. p. 26. 1904.

2) J. M. Pernter, Denkschriften d. Wiener Akad. d. Wiss. 1901.

zelen Farben die nämlichen Verschiedenheiten aufweise, wie sie im Himmelslichte gefunden werden.

Zu diesem Zwecke ließ Pernter jeweils einen Teil des prismatischen Spektrums einer Bogenlampe in einen mit einer Mastixemulsion in Wasser gefüllten Trog fallen und maß mit dem Cornuschen Polarimeter die Polarisation des Lichtes senkrecht zu der Richtung des einfallenden Strahles. Seine dabei erhaltenen Resultate, die ich nur zum geringsten Teile bestätigen kann, waren:

1. Das seitlich zerstreute Licht ist um so weniger polarisiert, je weißlicher das Blau desselben ist, d. h. je mehr Mastix in der Lösung ist.

2. Für gut und ziemlich blaue Töne des zerstreuten Lichtes ist das Maximum der Polarisation im Grün, das Minimum im Rot.

3. Bei stark weißlichen Tönen hat die Polarisation ihren höchsten Wert im Rot und nimmt gegen die kürzeren Wellen stetig ab.

4. Die Größe der Polarisation hängt von der Intensität des auffallenden Lichtes ab.

Punkt 1 und 3 werden durch die Anwesenheit gröberer Teilchen erklärt, die die Polarisation überhaupt herabsetzt, bzw. wenn der Durchmesser der Teilchen noch als klein gegen die Wellenlänge der roten Strahlen, aber nicht mehr gegen die der blauen aufgefaßt werden kann, besonders die Polarisation des blauen Lichtes herabsetzt.

Punkt 4 (und damit auch Punkt 2) wird, allerdings unter allem Vorbehalte, durch Auftreten von Fluoreszenzlicht zu erklären versucht, das unpolarisiert ist und dadurch die Polarisation herabsetzen soll.

Von Pernter wurden auch Polarisationsmessungen in der Atmosphäre ausgeführt, bei denen er für erträglich blauen Himmel das Polarisationsmaximum im Grün fand, für weißlichen Himmel jedoch im Rot. Dieses Ergebnis schien gut zu dem mit der Mastixlösung erhaltenen zu passen. Neben den Penterschen liegen auch heute noch recht wenig Messungen der atmosphärischen Polarisation in verschiedenen Farben vor. Der Grund hierzu mag wohl in der großen Veränderlichkeit der atmosphärischen Polarisationsverhältnisse zu suchen sein, die gewöhnlich nicht einmal während einer Mes-

sungsreihe konstant bleiben. Jensen und auch Hurion¹⁾ fanden keine bedeutenden Differenzen der Polarisationswerte beim Vorschalten eines roten oder grünen bzw. roten oder blauen Glases. Dagegen fand Piltchikoff¹⁾ besonders bei geringer Polarisation einen wesentlich höheren Wert für Blau als für Rot, und Nichols²⁾ endlich gibt an, es könnten nahezu alle möglichen Fälle auftreten, d. h. Maximum bald im Rot, bald im Grün, bald im Blau, Minimum im Grün und höhere Werte an den Enden des Spektrums sowie gleiche Polarisationswerte für alle Farben. Nichols erklärt das Auftreten des Polarisationsmaximums im Blau durch das Vorhandensein grober Teilchen. Diese reflektieren unpolarisiertes Licht und da die Intensität desselben relativ zu dem an kleinen Teilchen zerstreuten Lichte im Rot größer sein muß als im Blau, so wird dadurch die Polarisation mehr im Rot herabgesetzt als im Blau, also ein Polarisationsmaximum im Blau hervorgerufen. Das Maximum im Rot wird wie bei Pernter erklärt. Das Maximum im Grün soll durch das Vorhandensein von Teilchen, die für das grüne Licht als klein gegen die Wellenlänge, für das blaue Licht aber nicht mehr als solche gelten können, hervorgerufen sein, neben groben Teilchen, die die Polarisation im Rot herabdrücken. Bedenkt man, daß die Wellenlängen des grünen und blauen Lichtes ja nicht gar so sehr verschieden sind (der größte Teil des Anstieges liegt zwischen 0,475 und 0,530 μ), so erscheint diese Erklärung ungenügend. Durch Kombination dieser Fälle sollen die übrigen beiden erklärt werden, eventuell unter Beeinflussung durch Absorption.

Ich habe nun in der Absicht, den von Pernter gewiesenen Weg weiter zu verfolgen, zunächst die Pernterschen Ergebnisse nachgeprüft. Zu diesem Zwecke wurde ebenfalls ein (durch Blendung der Linse) möglichst parallelstrahliges Spektrum entworfen und durch einen 0,5 cm breiten Schlitz ein Teil hiervon ausgeblendet. Hinter diesem Schlitz befand sich ein innen mit gutem schwarzem Mattlack überzogenes Becherglas von ca. 11 cm Durchmesser durch dessen Mitte das parallele Strahlenbündel fiel. An Stelle eines parallelwandigen Troges war ein Becherglas gesetzt worden, um unter ver-

1) Vgl. Busch u. Jensen, Tatsachen und Theorien. p. 440.

2) E. L. Nichols, Phys. Rev. 26. p. 507. 1908.

schiedenen Winkeln ohne Störung durch polarisierende Wirkung der Wand beobachten zu können. Durch Verschieben des mit einer Schraube in einer Schlittenführung verstellbaren Spaltes konnten, ohne an Schlitz oder Becherglas rühren zu müssen, verschiedene Spektralbereiche benutzt werden. Die zur Beobachtung des seitlich zerstreuten Lichtes notwendige große Helligkeit bei doch ziemlich guter Parallelität der Strahlen geht natürlich auf Kosten der Reinheit des Spektrums, weshalb ich von einer Wellenlängenbestimmung der verwendeten Strahlen wie auch Pernter, überhaupt absah und mich mit Angabe der Farbe des betreffenden Spektralbereiches begnügte. Es wurde nun mit dem Cornu-Martenschen¹⁾ Polarimeter die Polarisation, d. h. der Quotient: Intensität des polarisierten Anteiles dividiert durch die Gesamtintensität gemessen. Neben der schon von Cornu erwähnten und bei Pernter (l. c.) besprochenen Unsicherheit in der Einstellung gegen die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes kann auch noch ein beträchtlicher Fehler dadurch entstehen, daß die Durchlässigkeit des Apparates für die beiden Polarisationsrichtungen nicht gleich ist; denn auch bei Eintritt unpolarisierten Lichtes (als unpolarisiert daran kenntlich, daß nach Gleichstellung der beiden Felder durch Einstellen des Nicols, Drehen des ganzen Apparates die Gleichheit nicht stört) war die Schwingungsrichtung des Nicols nicht 45° gegen die Schwingungsrichtungen des Wollastonprismas gedreht. Es äußert sich dies darin, daß nach erfolgter Gleichstellung bei Drehung des Nicols um 90° keine Gleichheit mehr besteht. Dieser Fehler muß durch Anbringen einer ein für alle Mal ermittelten Korrektur ausgeglichen werden. Es ergibt sich leicht, daß, wenn das Intensitätsverhältnis der beiden das Wollastonprisma verlassenden Komponenten statt Eins, gleich ist $1 + \delta$, das Polarisationsverhältnis P statt $\cos 2a$ gleich

$$P = \cos 2a - \delta/2 \sin^2 2a$$

wird, wo a den abgelegenen Winkel bedeutet. Ist nämlich p der polarisierte Anteil und N der unpolarisierte, so ist

1) A. Cornu, Assoc. franç. pour l'avancement des Sciences de la Rochelle 1882 (zitiert nach Pernter, l. c.) und M. Martens, *Physik. Zeitschr.* 1. p. 299. 1900. — Das Instrument wurde mir von Hrn. Prof. Gockel, auf dessen Anregung hin ich mich dem Studium der Polarisationerscheinungen zuwandte, gütigst zur Verfügung gestellt.

$$\frac{N/2}{N/2 + p} = \operatorname{tg}^2 \alpha (1 + \delta),$$

woraus sich für $P = p/N + p$ ergibt

$$P = \frac{\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha - \delta \sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha + \delta \sin^2 \alpha},$$

was für kleines δ in obigen Ausdruck übergeht.

Beachtenswert ist ferner ein Umstand, der von Pernter anscheinend nicht berücksichtigt wurde, nämlich, daß das aus einem prismatischen Spektrum stammende Licht von vornherein durch Brechung polarisiert ist. Die Größe dieser Polarisation (für die ich merkwürdigerweise weder in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, noch sonst irgendwo Angaben finden konnte) ergibt sich leicht aus den Fresnellschen Gleichungen. Sind nämlich φ und ψ Einfallswinkel und Brechungswinkel gegen die erste Prismenfläche, ferner ψ' und χ gegen die zweite Prismenfläche, so erhalten wir das Polarisationsverhältnis R durch den Ausdruck

$$R = \frac{1 - \cos^2(\varphi - \psi) \cos^2(\psi' - \chi)}{1 + \cos^2(\varphi - \psi) \cos^2(\psi' - \chi)}.$$

Für ein 60° Prisma in der Stellung des Minimums der Ablenkung, wie es hier verwendet wurde, ist $\varphi = \varphi'$ und $\psi = \psi' = 30^\circ$, also

$$R = \frac{1 - \cos^4(\varphi - 30)}{1 + \cos^4(\varphi - 30)}.$$

Dabei ist, wenn n das Brechungsverhältnis ist, φ gegeben durch $\sin \varphi = 2n$. Kennt man die Dispersion des Prismas, so lassen sich die genannten Winkel leicht angeben und mit Hilfe der beiden Ausdrücke (die Minimumstellung ist selbstverständlich nur für eine Wellenlänge vorhanden, für die anderen müssen alle vier Winkel ausgerechnet werden) die Polarisation in den verschiedenen Spektralbezirken angeben. Sie war im vorliegenden Falle

für λ	0,688 μ	0,502 μ	0,446 μ
$R =$	- 0,17	- 0,18	- 0,191

An dem beobachteten Polarisationsverhältnis des seitlich zerstreuten Lichtes (p) ist wegen dieser Polarisation des auffallenden Strahles noch eine Korrektur anzubringen, die sich auf folgende Weise ergibt. Es seien r und l die Intensi-

täten in den zwei senkrecht zueinander stehenden Schwingungsrichtungen des einfallenden Strahles, so ist sein Polarisationsverhältnis

$$R = \frac{r - l}{r + l}$$

und wenn αr und βl die entsprechenden Intensitäten des zerstreuten Teiles sind, so ist das beobachtete Polarisationsverhältnis

$$p = \frac{\alpha r - \beta l}{\alpha r + \beta l},$$

während der beim Einfall von unpolarisiertem Lichte sich ergebende Wert wäre

$$p = \frac{\alpha - \beta}{\alpha + \beta}.$$

Da sich aus dem Ausdruck für p ergibt

$$\frac{\alpha r}{\beta l} = \frac{1 + p}{1 - p}$$

und aus dem für R ebenso

$$\frac{r}{l} = \frac{1 + R}{1 - R},$$

so finden wir durch Division α/β und daraus schließlich das Polarisationsverhältnis, wie es für einfallendes unpolarisiertes Licht sich ergäbe zu

$$P = \frac{(1 + p)(1 - R) - (1 - p)(1 + R)}{(1 + p)(1 - R) + (1 - p)(1 + R)} = \frac{p - R}{1 - pR}.$$

Die so korrigierten Werte sind in den Tabellen mit P_c bezeichnet.

Diese Polarisation kann aber durch Staub und die Wirkung der Lösung auf den Strahl ein wenig verringert werden.

Bei den folgenden Messungen wurde immer von der nämlichen Mastixlösung ausgegangen (1 g Mastix auf 87 g Alkohol)¹⁾, von der die jeweils entsprechenden Volumina einem Liter Wasser zugesetzt wurden. Beobachtet wurde zunächst immer senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahles. Zur Bestimmung des Winkels zwischen einfallendem und zerstreutem Licht waren an dem Becherglase Marken angebracht, die

1) Nach E. Brücke, Ann. d. Phys. 88, p. 382. 1853.

anvisiert wurden. Die ersten Messungen schienen nun die Pernterschen Angaben, daß das Polarisationsmaximum bei schwachen Lösungen im Grün liege, zu bestätigen. Es wurde nämlich beobachtet:

Tabelle I.

Lösung ¹⁾	a) von 25‰		b) 1‰		c) 1‰	
	P	P _c	P	P _c	P	P _c
Rotorange	0,914	0,939	0,906	0,932	0,89	0,921
Grün . . .	0,881	0,916	0,923	0,946	0,92	0,943
Blau . . .	0,874	0,913	0,914	0,944	0,895	0,928

Bei der stärkeren Lösung war das Maximum, ebenfalls wie bei Pernter, im Rot. Freilich war es bei Pernter erst bei 2 Proz. im Rot gefunden worden, hier aber schon bei 2 Prom.

Es wurden nun einige Messungen gemacht, um die Wirkung eines Zusatzes von groben Teilchen zu beobachten (Tab. 2). Bei a) und b) waren als grobe Teilchen zerriebene Kreideteilchen genommen, die durch einen durch die Mastixlösung getriebenen Luftstrom am Absetzen verhindert wurden. Der Luftstrom, obwohl seitlich des Strahles, hatte zur Folge, daß auch kleine Luftbläschen sich an der Reflexion beteiligten. Bei c) und d) waren als grobe Teilchen bloß diese Luftbläschen genommen. Sie bewirken eine Totalreflexion, verhalten sich also insoferne wesentlich verschieden von anderen Teilchen.

Tabelle 2.

Lösung	a)		b)		c)		d)	
	P	P _c	P	P _c	P	P _c	P	P _c
Rotorange . .	0,689	0,769	0,496	0,613	0,542	0,652	0,405	0,538
Grün	0,676	0,764	0,54	0,665	0,589	0,695	0,436	0,579
Blau	0,638	0,738	0,569	0,685	0,617	0,722	0,455	0,594

Die Mastixlösungen der Tab. 2 sind die gleichen wie in Tab. 1, nur durch den Zusatz der groben Teilchen verändert, müssen also paarweise miteinander verglichen werden. Man sieht wie bei b) und c) das Polarisationsmaximum durch die groben Teilchen vom Grün in das Rot verrückt wird. d) entspricht

1) Die Lösungen sind stets in (Volum-) Promille der alkoholischen Mastixlösung gegen Wasser gegeben.

der gleichen Lösung wie c), die am nächsten Tage mit stärkerem Luftstrome nochmals gemessen wurde.

Es mußte aber neben dem schon erwähnten Umstande, daß das Maximum im Rot schon bei so niedrigen Konzentrationen auftrat, auch auffallen, daß das Maximum im Grün nur deutlich auftritt bei einer Lösung (1c), die trotz gleicher Konzentration niedrigere Polarisationswerte aufwies als die vorhergehende. Das schien darauf hinzuweisen, daß hier ein Nebenumstand die Polarisation herabgesetzt habe, und zwar besonders im Blau und Rot. Auch bei weiteren Messungen erwiesen sich die erhaltenen Resultate als unsicher, was auf störende Wirkung falschen Lichtes schließen ließ, die ja auch bei Pernter sich bemerkbar gemacht hatte. Wurde nun die Lösung noch peinlicher gegen alles falsche Licht geschützt, wobei besonderes Augenmerk darauf gerichtet wurde, daß überhaupt möglichst wenig falsches Licht die Apparatur verließ und das Zimmer erhellte, so ergab sich nun auch für die 1 prom. Lösung (Tab. 3) das Maximum im Rot. Wurde nun absichtlich etwas falsches Licht zugelassen, so zeigte die gleiche Lösung das Maximum im Grün (Tab. 3, b). Konzentriertere Lösungen hatten natürlich stets stark ausgeprägtes Maximum im Rot (Tab. 3, c). Noch weniger als 1 Prom. enthaltende Lösungen konnten nicht gebraucht werden, weil das zerstreute Licht dann zu schwach war.

Tabelle 3.

Lösung	a) 1 ^o / ₁₀₀		b)		c) 5 ^o / ₁₀₀	
	P	P _c	P	P _c	P	P _c
Rotorange	0,959	0,971	0,892	0,923	0,906	0,932
Grün . . .	0,946	0,963	0,932	0,958	0,858	0,90
Blau . . .	0,931	0,952	0,895	0,927	0,791	0,853

Danach wurde als festgestellt betrachtet, daß das Auftreten des Polarisationsmaximums im Grün bei solchen Mastixlösungen nur auf die Gegenwart von falschem Licht zurückzuführen ist und die diesbezüglichen Resultate Pernters durch diesen Umstand entstellt sind. Das falsche Licht wirkt depolarisierend, und zwar depolarisiert es im Grün am wenigsten, weil hier die Helligkeit des zerstreuten Lichtes (es kommt hierbei auf die subjektive Helligkeit an) am größten ist, wäh-

rend Rot und Blau sehr lichtschwach sind, also durch die Beimischung des falschen Lichtes stärker beeinflußt werden. Es ist dabei zu bedenken, daß eben der Polarisationsapparat nicht spektral zerlegt, so daß zu dem zu messenden Lichte einer Spektralregion das *ganze* falsche Licht hinzukommt.

Das Auftreten des Polarisationsmaximums im Rot wird schon von Pernter zurückgeführt auf das Vorhandensein von Teilchen, die im Rot eher als im Blau als klein gegen die Wellenlänge gelten können, demnach im Rot besser den Voraussetzungen der Rayleighschen Theorie entsprechen, also hier vollständiger polarisieren als bei den kürzeren Wellenlängen. Diese Erklärung erscheint *soweit* (vgl. dagegen p. 151) plausibel. Das starke Hervortreten dieses Maximums bei höher konzentrierten Lösungen ist jedoch wahrscheinlich auch auf die sekundäre Zerstreuung zurückzuführen. Die sekundäre Zerstreuung wirkt, da hier verschiedene Winkel zwischen einfallendem und abgelenktem Lichte vorkommen, depolarisierend auf die (primär) unter 90° abgelenkten Strahlen. Da die Zerstreuung im Blau am stärksten ist, wird sie hier auch am meisten depolarisieren, also das Polarisationsmaximum im Rot sehr ausgeprägt werden.¹⁾

Bei diesen sowie allen anderen Messungen wurde eine Änderung des Polarisationswertes mit der Intensität des einfallenden Lichtes, wie sie von Pernter (l. c.) beobachtet worden war, nie gefunden, obwohl die Intensität der Bogenlampe manchmal recht beträchtlich variierte. Um hierüber Gewißheit zu erlangen, wurde der Versuch gemacht, die Polarisation, ebenso wie dies bei Pernter geschehen, als Funktion der Intensität zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde vor dem Polarimeter ein Kästchen mit einem Vergleichslichte angebracht, in ähnlicher Form, wie es von Martens (l. c.) angegeben wurde, um die Intensität messen zu können. Als Lichtquelle wurde der notwendigen Konstanz halber jetzt ein Nernstbrenner verwendet, dessen Lichtintensität durch Ändern der

1) Diese Einflüsse sollen, wie mir Hr. Dr. Ahlgrimm gütigst brieflich mitteilt, in einer von ihm begonnenen, aber wegen des Krieges unterbrochenen Arbeit besonders untersucht werden. Hr. Ahlgrimm, der hierbei besonders auf die Rolle der sekundären Zerstreuung hinwies, konnte ebenfalls kein Maximum im Grün bei geringen Konzentrationen finden; ebensowenig beobachtete er etwas von den weiter unten behandelten Variationen der Polarisation mit der Intensität.

Stromstärke variiert werden konnte. Es wurde im blaugrünen Teil des Spektrums beobachtet und vor das Vergleichslicht natürlich ein entsprechendes Filter zum Farbausgleich vorgeschaltet. Der Nernstbrenner liefert zwar geringere Helligkeit als die Bogenlampe; aber in einer 5prom. Lösung (bei einer solchen sollte der Effekt besonders deutlich auftreten) war die Helligkeit vollständig ausreichend. Zudem sollte sich der Einfluß ja besonders bei geringen Intensitäten zeigen. Das Resultat der aufeinanderfolgenden Intensitäts- und Polarisationsmessungen war, daß bei den relativen Intensitäten 1, 0,144, 0,057 und 0,03 die Polarisation die gleiche war; dabei war die Intensität so stark abgeschwächt worden, als es möglich war, ohne das Photometrieren unmöglich zu machen. Da mein Auge an das Messen schwacher Lichter sehr gewöhnt ist, war das ziemlich weit. Eine Abhängigkeit zwischen Polarisation und Intensität besteht demnach nicht, und es entfällt daher auch die Notwendigkeit nach hypothetischen Erklärungen dafür zu suchen. Ein Fluoreszenzlicht, wie es bei diesem Anlasse vermutet wurde, konnte ich übrigens bei Beleuchtung mit kurzwelligem Lichte (durch ein Ultraviolettfilter) nicht finden; außerdem würde es, da das Fluoreszenzlicht immer proportional der erregenden Intensität ist, bei schwächerer Zerstreuung ebenso zur Geltung kommen wie bei stärkerer. Die Erklärung der Pernterschen Ergebnisse muß meines Erachtens wieder in einer Beimengung falschen Lichtes gesucht werden.

Ich ging nun dazu über, den (schon oben kurz behandelten) Einfluß grober Teilchen auf die Polarisation zu untersuchen. Um als grobe Teilchen einen einigermaßen definierten Körper zu haben, nahm ich Körnchen von Weizenstärke; ihre Korngröße war ca. $25\ \mu$ (Extremwerte $8-40\ \mu$). Vor jeder Mes-

Tabelle 4.

Lösung	1 $\frac{1}{100}$ Mastix		1 $\frac{1}{100}$ Mastix u. 0,03 g Stärke		1 $\frac{1}{100}$ Mastix u. 0,06 g Stärke		3 $\frac{1}{100}$ Mastix u. 0,06 g Stärke		8 $\frac{1}{100}$ Mastix u. 0,06 g Stärke	
	P	P.	P	P.	P	P.	P	P.	P	P.
Rotorange . . .	0,951	0,965	0,576	0,68	0,452	0,578	0,668	0,749	0,771	0,88
Grün	0,948	0,963	0,681	0,767	0,555	0,668	0,708	0,797	0,712	0,791
Blau	0,94	0,958	0,788	0,818	0,608	0,711	0,751	0,824	0,676	0,768

sung mußte kräftig durchgerührt werden, um die Stärke am Absetzen zu verhindern. Die vorstehende Tabelle gibt die erhaltenen Polarisationswerte an einer Lösung, bei der sukzessive der Mastixgehalt und der Stärkezusatz erhöht wurde.

Aus den Zahlen der Tabelle ist zu ersehen, daß der Zusatz der Stärkekörnchen die Polarisation stark herabsetzt und das Polarisationsmaximum ins Blau verschiebt, entsprechend der Behauptung, daß grobe Teilchen im Blau am schwächsten depolarisieren. Starker Mastixzusatz bringt das Maximum wieder in das Rot zurück, ohne daß dabei aber eine Tendenz zur Ausbildung eines Maximums oder Minimums im Grün bemerkbar würde. Sofern diese Maxima und Minima im Grün wirklich so stark im Himmelslichte auftreten, wie dies Nichols (l. c.) angibt, bedarf dieser Punkt noch einer Aufklärung.¹⁾

Des weiteren wurden noch mit weißem Lichte Polarisationsmessungen unter verschiedenen Winkeln gemacht. Es wurde das unter 30, 60, 75 und 90° gegen die Richtung des einfallenden Strahles zerstreute Licht beobachtet, in möglichst reiner Mastixlösung (destilliertes Wasser), sowie bei Zusatz von Stärketeilchen. Die folgende Tab. 5 gibt die erhaltenen Polarisationswerte.

Tabelle 5.

	1‰ Mastix	1‰ Mastix u. 0,03 Stärke	1‰ Mastix u. 0,06 g Stärke
90°	0,968	0,84	0,721
75	0,85	0,713	0,569
60	0,583	0,497	0,446
30	0,156	0,07	0,056

Fig. 1 enthält diese Werte graphisch dargestellt zum Vergleich mit der sich aus der Theorie für ein Medium mit sehr kleinen Teilchen ergebenden Polarisation (gestrichelte Kurve).

Aus dem Verlaufe der Kurven ist zu ersehen, daß die reinen Mastixlösungen in ihrem Verhalten den theoretisch geforderten Werten sehr nahe kommen.

1) Hr. Ahlgrimm vermutet (vgl. Anm. p. 157), daß diese in dem Zusammenwirken von Diffusion und Extinktion zu suchen sei; doch bleibt das Resultat seiner Untersuchung noch abzuwarten.

Trotzdem ein Teil der Pernterschen Ergebnisse nicht bestätigt werden konnte, führen die hier mitgeteilten Ergebnisse doch auch zu dem Schlusse, daß die Polarisations-

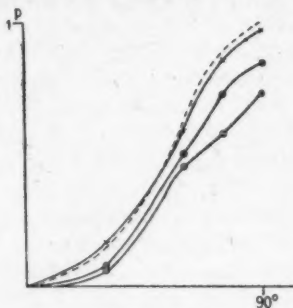


Fig. 1.

verhältnisse an trüben Medien zeigen, das Himmelslicht sei im wesentlichen als das in einem trüben Medium zerstreute Licht aufzufassen.

Freiburg i. Uechtland, 24. Juni 1918.

(Eingegangen 1. Juli 1918.)

at
r-
a.

ei
te